



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**SmBa₂Cu₃O_{7-δ} 초전도 박막의
상안정성 및 자속피닝 특성 제어**

**Phase stability and flux pinning control of
SmBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting thin films**

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

송 주 현

$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 초전도 박막의 상안정성 및 자속피닝 특성 제어

**Phase stability and flux pinning control of
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting thin films**

지도 교수 유 상 임

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2014 년 2 월

서울대학교 대학원
재료공학부
송 주 현

송주현의 석사 학위논문을 인준함
2014 년 2 월

위 원 장 _____ 박 찬 (인)

부위원장 _____ 유 상 임 (인)

위 원 _____ 문 승 현 (인)

초 록

본 연구에서는 낮은 산소 분압 조건에서의 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SmBCO)의 상안정도를 실험적으로 정밀하게 규명하였다. 또한 규명된 SmBCO 상안정도를 기반으로 PLD법으로 증착된 SmBCO 초전도 박막을 후열처리하여 자속피닝특성을 향상시키기 위한 연구를 실시하였다. 구체적인 연구 결과는 다음과 같다.

첫째, 비정질 전구체 막을 이용하여 낮은 산소 분압 하 SmBCO 초전도 막의 상 안정성을 규명하였다. 전구체 막은 펄스레이저 증착법(Pulsed laser deposition: PLD)을 이용하여 200 °C 로 유지된 LaAlO_3 (LAO) (001) 단결정 기판 위에 증착하였다. 증착된 비정질 전구체 막을 이용하여 릴투릴(reel-to-reel)기능이 있는 석영관 퍼니스 안에서 다양한 온도, 낮은 산소 분압에서 상을 형성시킨 후 급냉 후 시편의 상과 미세구조를 분석하여 SmBCO 의 상 안정성을 정밀하게 규명할 수 있었다. 먼저 20 - 100 mTorr 의 산소분압 조건에서 실험적으로 결정된 SmBCO 상 안정 영역과 불안정 영역의 경계선을 최소자승법을 사용해 $\text{Log } PO_2 \text{ (Torr)} = 19.22 - 24,292/T \text{ (K)}$ 의 관계식을 얻을 수 있었다. 아울러, SmBCO 의 상 안정 영역의 경계에서는 $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{Liquid (L}_1\text{)}$ 의 pseudobinary peritectic reaction 이 일어나는 것을 확인하였고 이는 기존의 공기와 같은 높은 산소분압을 가지는 분위기에서 일어나는 것으로 알려진 $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaCuO}_5 \text{ (Sm211)} + \text{Liquid (L)}$ 의 pseudobinary peritectic reaction 과는 다른 분해 생성물을 갖는 것을 알 수 있었다. 마찬가지로 방법으로 1 - 10 mTorr 영역의 보다 낮은 산소분압 영역에서 SmBCO 의 상 경계선 또한 $\text{Log } PO_2 \text{ (Torr)} = 17.73 - 22,582/T \text{ (K)}$ 의 관계식을 얻을 수 있었다. 또한 이러한 산소분압 조건에서는

위 상 경계선에서 $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{Liquid (L}_2\text{)}$ 의 삼원계 포정반응 (ternary peritectic reaction)이 일어난다는 것을 규명하였다. 마지막으로, $\text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{L}_1$ 과 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{L}_2$ 이 존재하는 영역 사이에서는 $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{L}_2$ 의 편정 반응 (monotectic reaction)이 일어남을 실험적으로 규명하였다. 이렇게 낮은 산소분압에서 실험적으로 결정된 SmBCO 의 상안정도를 기반으로 하여, Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O 삼성분계의 등온단면도(isothermal section)를 구성할 수 있었으며, 이를 통해 각 상이 존재하는 영역에서의 고상-액상간의 상평형을 도식적으로 설명할 수 있었다.

둘째, SmBCO 초전도 박막의 자속피닝특성을 향상시키기 위한 후열처리 공정을 SmBCO 상안정도를 기반으로 시행하여 자속피닝특성이 향상된 SmBCO 박막을 얻을 수 있었다. Sm_2O_3 nanoparticle 이 도핑된 epitaxial SmBCO 초전도 박막 제조를 위해 SmBCO 타겟 면적 넓이의 2.5 % 넓이를 가지는 Sm_2O_3 타겟을 조각낸 후 붙여 하나의 타겟처럼 제조한 타겟을 이용해 Nd:YAG($\lambda = 355 \text{ nm}$) 레이저 PLD 법으로 800°C 로 유지된 LAO (001) 단결정 기판 위에 증착한 후 각각 산소분압 20 mTorr, 온도구간 760, 800, 840, 880 $^\circ\text{C}$, 30 분 동안 열처리하여 열처리 전 후를 비교하였다. 그 결과, Sm_2O_3 nanoparticle 이 도핑된 필름의 $T_{\text{C, zero}}$ 값은 86.1 K 이었고, 840 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 시행한 경우 $T_{\text{C, zero}}$ 값이 89.4 K 으로 상승하다가 880 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 박막의 $T_{\text{C, zero}}$ 값은 87.3 K 을 기록하여 800 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편의 $T_{\text{C, zero}}$ 값인 88.2 K 보다 낮은 상승 폭을 보였다. 아울러, $J_{\text{C}}\text{-}B$ 결과를 비교하여 보았을 때 열처리한 시편 모두 열처리하지 않은 시편보다 자속피닝 특성이 향상된 결과를 나타내었다.

주요어: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (YBCO), $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (SmBCO), 상안정성, 포정반응, 편정반응, 후열처리, 임계전류밀도 (J_C), 임계온도 ($T_{C, \text{zero}}$), 자속피닝

학번: 2012-20609

목차

I	서론.....	1
II	문헌연구.....	4
II.1	SmBCO 의 구조 및 초전도 특성.....	4
II.2	SmBCO 의 상 안정성.....	9
II.3	자속피닝점에 대한 연구.....	13
II.3.1	PLD 공정을 이용한 자속피닝점 도입.....	16
III	실험방법.....	17
III.1	SmBCO 의 상 안정성 실험.....	17
III.1.1	시편준비.....	17
III.1.1.1	타겟 제조.....	17
III.1.1.2	기판 준비 및 증착 공정.....	17
III.1.1.3	열처리 공정.....	18
III.1.2	SmBCO 의 상 분석.....	18
III.1.2.1	XRD 및 SEM 분석.....	18
III.2	SmBCO 초전도 박막의 자속 피닝 특성 제어 실험.....	21
III.2.1	시편준비.....	21
III.2.1.1	타겟 제조.....	21
III.2.1.2	기판 준비 및 증착 공정.....	21
III.2.1.3	열처리 공정.....	22
III.2.2	SmBCO 초전도 박막의 상 및 특성 분석.....	22
III.2.2.1	XRD 및 SEM 분석.....	22
III.2.2.2	초전도 특성 평가.....	22

IV 실험 결과 및 고찰.....	24
IV.1 SmBCO 의 상 안정성 연구.....	24
IV.1.1 산소분압 20 – 100 mTorr 영역에서 SmBCO 의 Psedobinary peritectic reaction.....	24
IV.1.2 산소분압 1 – 10 mTorr 영역에서 SmBCO 의 삼성분계 포정 반응.....	34
IV.1.3 산소분압 1 – 10 mTorr 영역에서 SmBCO 의 편정 반응.....	36
IV.1.4 상 안정도.....	46
IV.1.5 Sm ₂ O ₃ -Ba ₂ CuO _y -Cu ₂ O 삼성분계의 등온단면도.....	49
IV.1.5.1 Psedobinary peritectic reaction: SmBCO \leftrightarrow Sm ₂ O ₃ + L1.....	52
IV.1.5.2 삼성분계 포정 반응: SmBCO \leftrightarrow Sm ₂ O ₃ + Sm ₂ BaO ₄ + L2.....	53
IV.1.5.3 편정 반응: L ₁ \leftrightarrow L ₂ + Sm ₂ O ₃	54
IV.2 SmBCO 초전도 박막의 자속 피닝 특성 제어 연구.....	60
IV.2.1 SmBCO 초전도 박막 증착.....	60
IV.2.1.1 SmBCO 타겟을 이용한 증착.....	60
IV.2.1.2 변형된 SmBCO 타겟을 이용한 증착.....	62
IV.2.2 후열처리 공정을 이용한 자속피닝특성이 향상된 SmBCO 박막의 제조.....	64
V 결론.....	68
VI 참고문헌.....	70
VII Abstract.....	77

I 서론

1986년 J.G. Bednorz, K.A. Muller[1]에 의해 처음으로 구리산화물계 초전도체의 존재가 밝혀지고, 1987년 C.W.Chu[2]에 의해 액체질소(77K) 이상의 임계온도를 갖는 구리산화물계 고온초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)의 발명으로 고온초전도체에 대한 연구가 더욱 촉발되었다. 그 후 희토류 원소를 포함하지 않는 비스무스(bismuth) 구리산화물계 초전도체[3]의 발명 이후, 최근 철 기반 초전도체[4]까지 발명되었다. 이러한 많은 고온초전도체의 발명과 더불어 초전도 박막을 제조할 수 있는 방법들도 발전되어 PLD (pulsed laser deposition)[5], MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)[6], MOD (metal-organic deposition)[7], Co-evaporation[8-9] 등의 다양한 공정을 바탕으로 높은 임계전류 값을 갖는 REBCO(RE: Y and rare earth elements – La, Nd, Sm, Eu, Gd) 2세대 초전도 선재(2nd generation coated conductor)들이 성공적으로 생산되고 있다. 이에 그치지 않고 더 나아가 기존에 쓰이고 있는 구리 선재를 완벽히 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

위와 같은 박막 제조 공정은 일반적으로 낮은 산소 분압 분위기에서 제조되며 이를 이해하고 최적화된 공정으로 제조하기 위해서는 REBCO에 대한 낮은 산소 분압 하에서의 상 안정성에 대한 연구가 필요하다. REBCO에 대한 상 안정성 연구는 YBCO에 대한 연구들이 다수를 차지한다. Bormann 와 Nölting[10] 부터 Hammond 와 Bormann[11], Lay 와 Renlund [12], Ahn 등[13,14], Lindemer 등[15], MacManus-Driscoll 등[16]의 많은 연구자들이

YBCO의 상 안정성을 규명하려 노력하였다. 그러나 Lindemer 등[15]이 낮은 산소 분압 하, 고온 조건에서는 YBCO 분말에서 나오는 산소 가스가 낮은 산소 분압의 제어를 어렵게 만들어 YBCO 상 안정성을 정확히 규명하기 어려움이 있다는 사실을 기술하여 자신의 연구결과의 정확성에 대한 의문을 제기하였고, MacManus-Driscoll 등[16] 또한 낮은 산소 분압 조건에서 YBCO의 분해 과정에서 상분리(Phase segregation)가 일어나 평형상을 얻기가 매우 어렵다고 보고하였다. 하지만 본 연구실의 이정우[17]에 의하면 비정질 박막을 전구체로 이용하여 REBCO의 상안정성을 규명하면 낮은 산소 분압 하에서도 상 안정성과 분해 생성물을 정확히 규명할 수 있다는 것을 밝혔고, 이 방법으로 GdBCO의 상안정성을 실험적으로 정밀하게 규명한 바 있다.

다른 REBCO인 LaBCO[18], PrBCO[19], NdBCO[20], DyBCO[21], ErBCO[22], 와 YbBCO[22]에 관한 몇 안되는 보고들이 존재하지만 산소분압 100 mTorr 이하의 낮은 산소 분압 조건에서 SmBCO의 상 안정성에 관한 보고는 존재하지 않는다. 또한 기존에 보고된 REBCO 상 안정성에 관한 연구는 본 연구실의 연구를 제외하고 REBCO 분말을 사용하여 연구된 결과이기 때문에 정확치 않은 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 LAO (001) 기판 위에 증착한 비정질 Sm-Ba-Cu-O 막을 이용하여 낮은 산소 분압 하에서 SmBCO의 상 안정성을 실험적으로 정확히 규명하였다.

한편 고온초전도체를 전기계통에 응용하거나 고자장이 가해진 조건 하에서 사용하고자 하는 경우, 고자장 하에서도 임계전류의 감소 폭이 적도록 제조하는 것이 중요하다. 많은 박막 공정에서 자속피닝점을 인공적으로 초전도 상 안에 도입하여 고자기장 조건

하에서 보다 향상된 임계전류 특성을 가지게 하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 특히 PLD를 이용하면 MOD나 RCE-DR(reactive co-evaporation and direct reaction) 방법보다 자속피닝점을 nanorod 형태나 nanoparticle 형태로 미세하게 분산시킬 수 있어 고자장에서의 자속 피닝 특성 향상에 있어 보다 유리하다[23]. PLD법을 이용하여 REBCO 박막의 자속 피닝 특성을 향상시키는 방법은 REBCO 타겟 안에 수 몰 퍼센트의 다른 이차상을 도핑하거나, REBCO 타겟과 다른 이차상 타겟을 따로 제작하여 각각 조각내어 붙힌 뒤 하나의 타겟처럼 사용하는 방법들이 주로 사용되고 있다[24]. 두 가지 방법 다 이차상이 없는 REBCO 박막보다 자기장 영역 안에서 임계전류의 감소가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 최초로 SmBCO 타겟과 Sm₂O₃ 타겟을 부분 조각내어 붙힌 타겟을 가지고 in-situ로 증착 한 후 이에 그치지 않고 규명된 SmBCO의 상 안정도를 기반으로 후열처리를 시행하여 Sm₂O₃ nanoparticle의 표면을 다른 이차상인 Sm₂BaO₄로 변화시킴과 동시에 Stacking fault 등을 유발하여 기존의 연구들보다 자기장 영역 하에서 향상된 임계전류값을 가지는 SmBCO 박막을 제조하고자 하였다.

II 문헌연구

II.1 SmBCO 의 구조 및 초전도 특성

SmBCO 는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 와 같은 결정구조를 가진다. SmBCO 는 페로브스카이트 (perovskite) 결정구조를 기반으로 단위격자(unit cell)[25]를 형성하고 있다. 페로브스카이트 (ABO_3) 단위격자를 3 층으로 적층하여 SmBCO 의 결정구조를 구성할 수 있다. 따라서 A 자리에 Ba, Sm, Ba 원자들을 순서대로 위치시켜 적층하고, B 자리에는 Cu 원자를 위치시킨다. 이렇게 적층하여 구성된 단위격자에서 음이온(anion)인 산소가 δ 값에 따라 2 개 혹은 3 개 부족하게 되면 그림 2.1.1 와 같이 SmBCO 단위격자가 형성된다. 이 단위 격자에서 Cu-O 결합은 면이나 chain 을 이룰 수 있는데, Cu-O 면은 초전도 전류가 흐르는 면으로 쿠퍼 쌍(Cooper pair)를 이루는 전자들이 이 면을 따라서 수송된다. 또 다른 결합인 Cu-O chain 은 이 chain 을 이루는 산소 원자들이 공공(vacancy)이 되어 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 의 δ 값은 0 과 1 사이의 값을 가질 수 있고 그 값에 따라 결정구조가 정방정에서(tetragonal) 사방정(orthorhombic)으로 변화하게 된다.

SmBCO 와 YBCO 의 구조적 차이는 Sm^{2+} 이온이 Ba^{3+} 이온 자리로 부분적 치환이 가능하다는 것에 있다. 그림 2.1.2[26]은 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 고용체의 Sm^{2+} 이온이 Ba^{3+} 이온 자리로 치환하는 양의 변화에 따라 임계온도 (T_c)의 변화를 그래프로 표현한 것이다. x 값이 0.05 까지는 90 K 이상의 임계온도를 유지하지만 x 가

커질수록 T_c 가 급격히 낮아지며 x 가 0.3 이상이 되면 40 K 이하의 T_c 값을 갖는 것으로 알려져 있다.

SmBCO 는 YBCO 보다 높은 T_c 를 가지며 자기장 하에서의 초전도 특성이 보다 뛰어나다. 그림 2.1.3[27]을 보면 YBCO 와 SmBCO 의 자기장의 변화에 따른 임계전류밀도의 변화를 보인 그래프이다. 자기장이 증가할수록 SmBCO 의 임계전류 감소폭이 YBCO 의 임계전류 감소 폭보다 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 Sm^{3+} 이 Ba^{2+} 이온 자리로 치환하여 들어가는 고용체 형성이 순기능으로 작용하는 효과이다. 낮은 산소 분압 하에서 SmBCO 를 제조하면 고용체를 억제시킬 수 있지만 완전히 제거하는 것은 불가능에 가깝다. 따라서 고용체가 극소량이라도 존재하는 SmBCO 초전도체에 자기장이 인가되면 낮은 T_c 를 가지는 고용체들이 초전도 상에서 상전도 상으로 바뀌며 자속피닝점으로 변화하여 자기장 하에서 임계전류의 감소 폭이 줄어드는 효과를 가지게 된다.

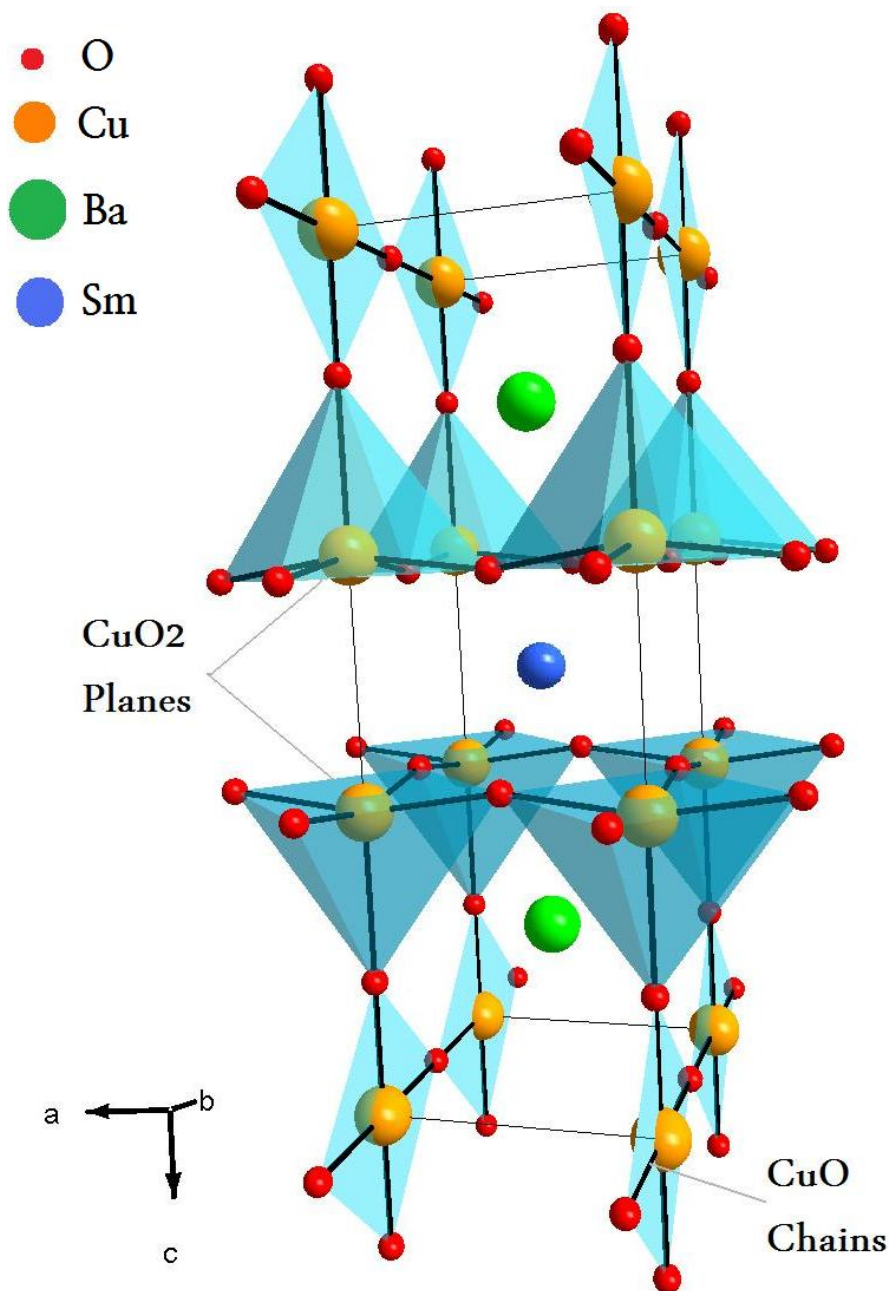


Figure 2.1.1 The crystal structure of $\text{SmB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

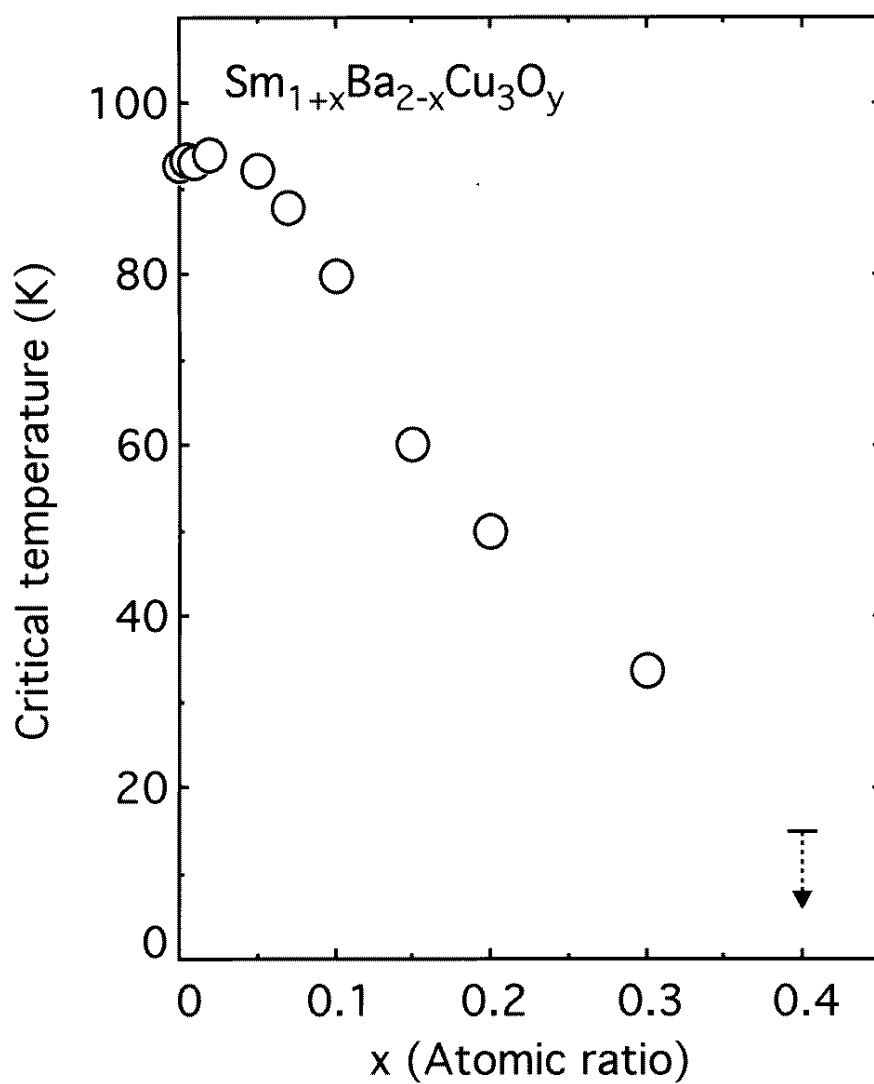


Figure 2.1.2 The critical temperature dependence on the excess amount of Sm^{2+} . [26]

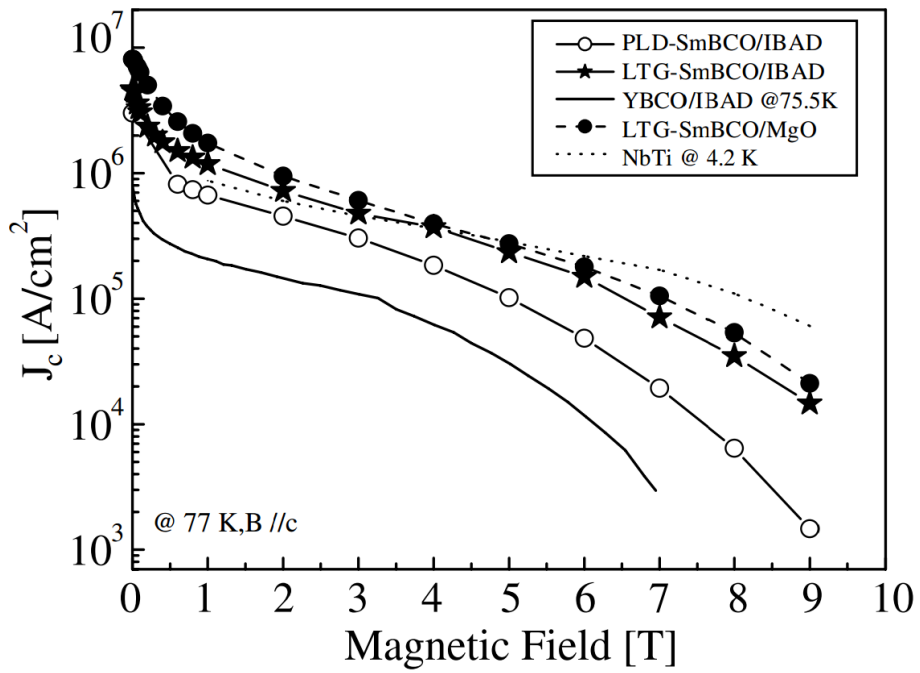


Figure 2.1.3 Magnetic field dependence on the critical current density (J_c) for the YBCO and SmBCO.[27]

II.2 SmBCO 의 상 안정성

낮은 산소 분압 하에서 REBCO 에 대한 상 안정성 연구는 서론에서 서술한 바와 같이 YBCO 에 관한 보고가 다수를 차지하며 몇 안되는 GdBCO[17], LaBCO[18], PrBCO[19], NdBCO[20], DyBCO[21], ErBCO[22], 와 YbBCO[22] 에 관한 보고들이 존재한다. SmBCO 의 상 안정성에 대한 보고는 Wende 등[28]에 의해 산소분압 1bar(750Torr)부터 0.001bar (750mTorr) 까지 SmBCO 의 상 안정도와, 분해 생성물에 대한 연구가 보고되어 그림 2.2.1[28]에 표시되었다. . 이 보고에 따르면 고용체를 가지지 않는 SmBCO 는 대기와 같은 산소분압하, 1070 °C 에서 포정반응을 하여 Sm₂11++L 의 분해 생성물을 가지며, 1mbar (750mTorr) 의 산소분압 분위기에서도 포정반응으로 Sm₂11+ L 의 분해 생성물을 가진다고 보고된 바 있으나 산소분압 750 mTorr 이하에서의 SmBCO 의 상 안정성은 보고된 바 없다.

특히 공기와 같은 산소분압 분위기에서 SmBCO 는 초전도 상을 이루는 Sm³⁺ 과 Ba²⁺의 이온반경이 비슷하기 때문에 Sm³⁺ - Ba²⁺ 간 부분적 치환이 가능하며, Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 의 고용체를 형성하여 Sm₂BaCuO₅, BaCuO₂, CuO 상들과 공존하게 된다. 이러한 고용체의 형성은 공기 중과 같은 산소 분압하에서 심각하게 두드러지며 낮은 산소 분압하에서는 줄어든다. 그림 2.2.2[29]에 공기중에서의 Sm₂O₃-BaO-CuO 삼성분계 상태도, 그림 2.2.3[30]에 산소분압 100 pa (750 mTorr) 에서의 삼성분계 상태도를 나타내었다.

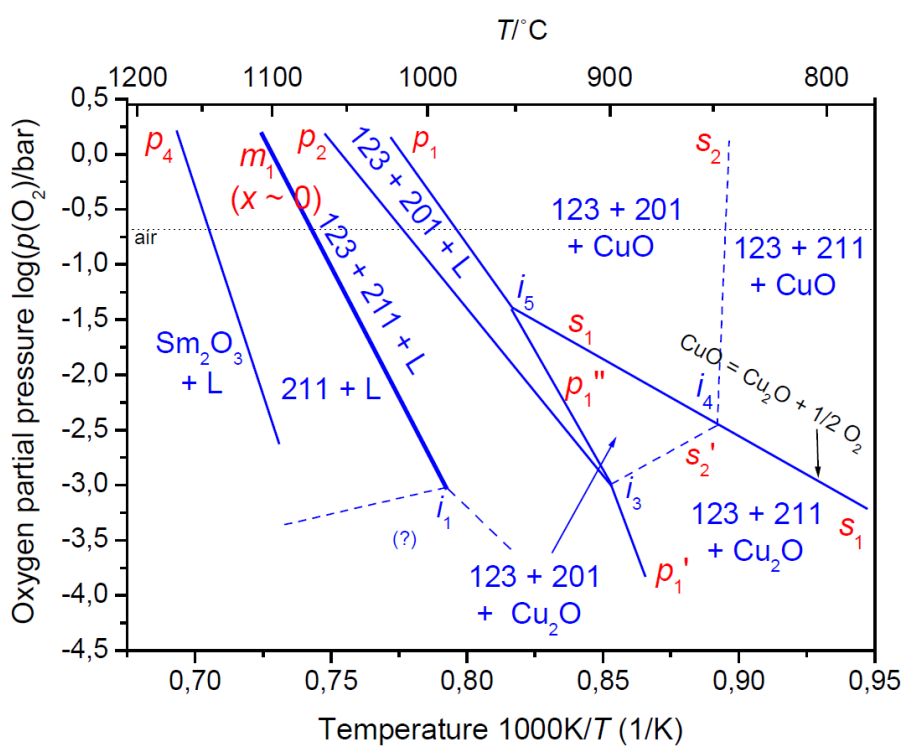


Figure 2.2.1 The stability diagram of SmBCO between 1mbar and 1bar oxygen atmosphere.[28]

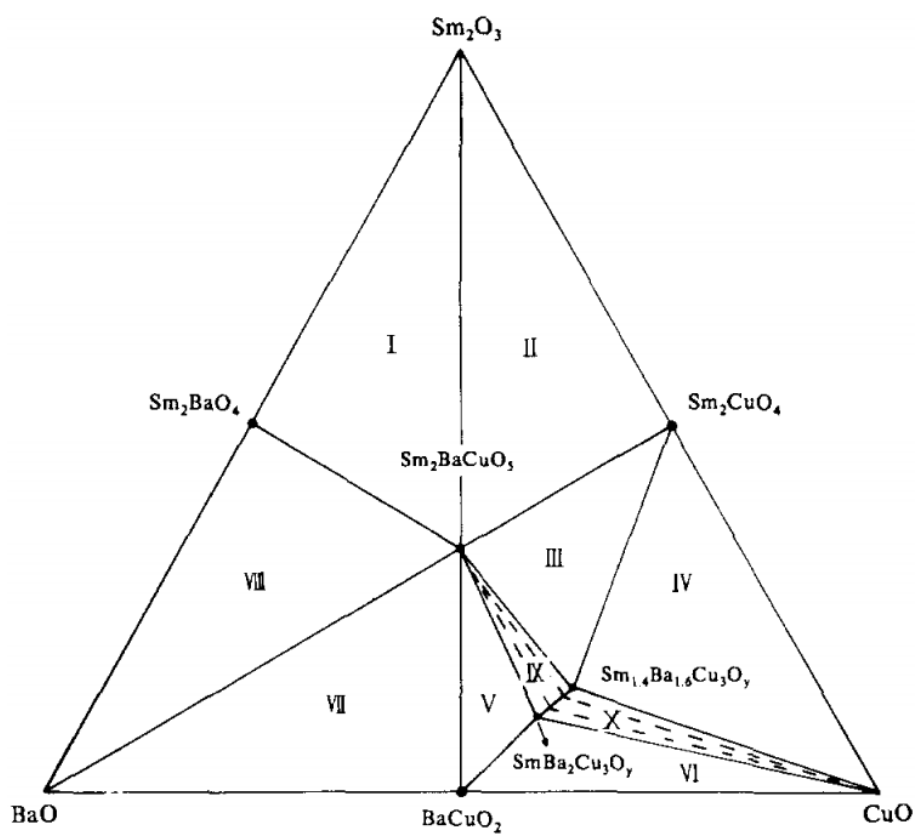


Figure 2.2.2 The ternary phase diagram of Sm_2O_3 - BaO - CuO system prepared at 950 °C in air atmosphere.[29].

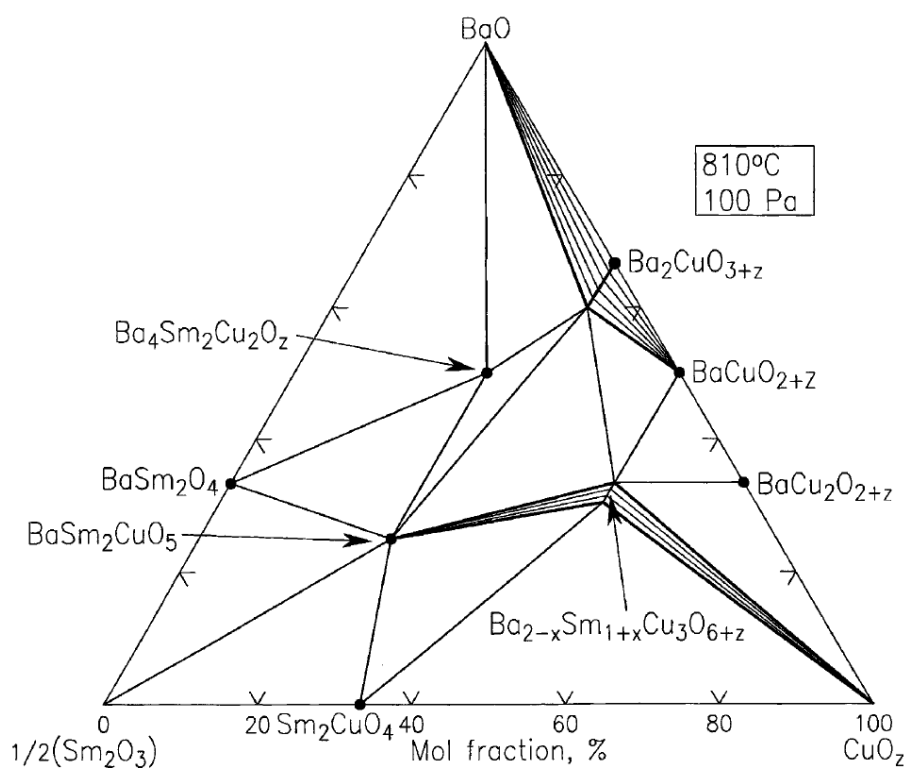


Figure 2.2.3 The ternary phase diagram of Sm₂O₃-BaO-CuO system prepared at 810 °C in 100 Pa.[30]

II.3 자속피닝점에 대한 연구

REBCO와 같은 이종 초전도체(Type II superconductors)에서는 특정 자기장 조건($H_{c1} < H < H_{c2}$)에서 superconducting state와 normal state가 공존하는 vortex state가 존재할 수 있다. 양자화 된 magnetic flux(vortex)들이 존재하며 초전도 전류가 흐를 때 로렌츠 힘(Lorentz force)을 받아 초전도체 내부에서 움직일 수 있게 되고 움직이는 vortex들이 쿠퍼 쌍을 이루는 전자들의 움직임에 충돌을 일으켜 임계전류 특성을 저하시킨다. 일반적으로 REBCO 고온초전도체의 vortex 간의 평균 거리는 10 – 30 nm, 평균 지름은 2 – 3 nm 정도로 알려져 있다. 전기계통에 응용하려면 이러한 vortex의 특성을 이해하여 자속 피닝점을 제어하여 vortex들의 움직임을 제한하여 고자기장 조건에서도 초전도 전류를 원활하게 흐를 수 있게 하는 것이 중요하다.

자속 피닝 제어는 Lorentz force 이상의 pinning force를 vortex들에 작용시켜 vortex의 움직임을 고정시키는 방법이다. 자속 피닝 제어를 위해서는 초전도 상과 안에 결함(defect)들을 미세하게 분산시켜 결함들의 potential energy wells의 바닥에 vortex들을 고정시키는 것이다. 이러한 결함들을 인공적으로 미세하게 분산시켜 자속 피닝 센터를 만들 수 있는데 이를 인공 피닝 센터(artificial pinning center)라 하고 그것의 차원에 따라 1-D인 선형 결함인 nanorod, 전위(dislocation) 2-D인 결정입계(grain boundary), 3-D인 결함인 nanoparticle 등으로 나눌 수 있다. 참고문헌 [31]에 보고된 vortex를 고정시킬 수 있는 자속 피닝 센터들로 작용하는

결함들이 그림2.3.1[31]으로 나타내었다. 이러한 결함들을 이용하면 고자기장 하에서도 높은 임계전류를 가지는 REBCO 박막을 제조할 수 있다.

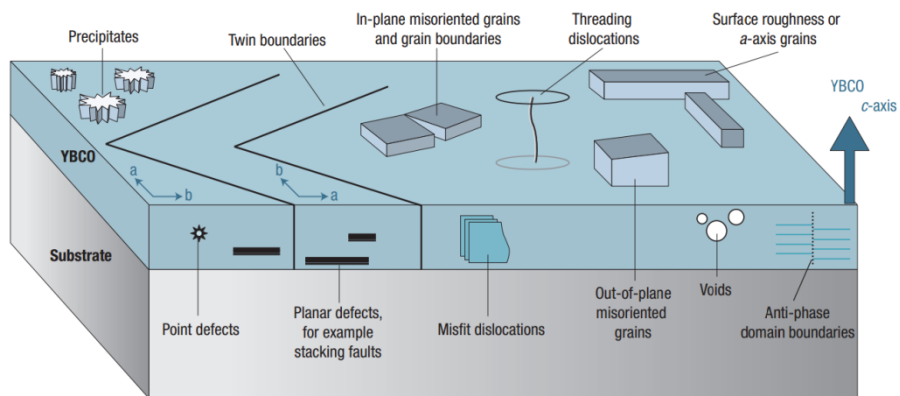


Figure.2.3.1 Many thin film defects have been proposed as flux pinning centers in YBCO; anything that locally disturb the crystalline perfection over a scale of 0.1-1 nm is a candidate. [31]

II.3.1 PLD 공정을 이용한 자속피닝점 도입

PLD 공정을 이용한 자속피닝점 도입에 관한 연구는 MOD나 MOCVD 등의 증착 공정에 비해 보다 더 활발한 연구가 진행되었다. YBCO 타겟과 Y_2O_3 타겟을 같이 사용해 PLD 공정으로 증착하면 YBCO 초전도 상 안에 Y_2O_3 나노입자가 미세하게 분산되어 자속 피닝 효과를 증대시킬 수 있고[32], 특히 $BaZrO_3$, $BaSnO_3$ 등의 페로브스카이트 구조를 가지는 산화물을 수몰퍼센트 첨가하여 증착하면 c-축 방향으로 자라는 nanorod 형태의 1-D 인공 피닝 센터를 가지는 초전도 박막을 제조할 수 있다[33]. 이 nanorod의 지름은 수나노미터로 vortex의 움직임을 제한하기에 탁월하다. 특히 c-축 방향으로 자라기 때문에 c-축 방향으로 가해진 자기장하에서 좋은 자속 피닝 효과를 가진다고 보고하고 있다.

III 실험방법

III.1 SmBCO 의 상 안정성 실험

III.1.1 시편준비

III.1.1.1 타겟 제조

본 실험에서는 Sm_2O_3 (99.9%, SCI Engineered Materials), BaCO_3 (99.9%, SCI Engineered Materials) 와 CuO (99.9%, SCI Engineered Materials) 분말(powder)을 이용하여 일반적인 고상반응법으로 SmBCO를 합성하였다. 각각의 분말들을 화학양론적인 조성에 맞게 정확히 전자저울을 이용하여 정량한 후 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 볼밀링 하였다. 밀링 후 880 °C Air 분위기에서 12시간 동안 하소하였으며 XRD(X-ray diffraction) pattern 분석 결과에서 BaCO_3 상이 나타나지 않을 때까지 밀링 및 하소를 3회 반복하였다. 소결을 위해 유압기를 이용해 주형(mold) 안에 넣고 100 Kg/m^2 의 유압으로 성형한 후 CIP(cold isostatic press)를 사용하여 190 MPa로 압축하였다. 그 후 타겟 완성을 위해 980 °C, 1 % - Ar 분위기에서 12시간 동안 소결하였다.

III.1.1.2 기판 준비 및 증착 공정

LaAlO_3 (LAO) (001) 단결정 기판 위에 Nd:YAG ($\lambda = 355 \text{ nm}$) Laser를 사용한 PLD (pulsed laser deposition) 장비를 이용해 에너지 밀도,

타겟과 기판과의 거리, 증착 분압, 증착 온도, 레이저 주파수를 2 J/cm², 6 cm, 400 mTorr, 200 °C, 5 Hz로 고정시켜 비정질 SmBCO 전구체 막을 증착하였다. 그림 3.1.1.2.1 에 약 1 μm 정도 증착된 전구체 막의 표면과 단면 사진을 볼수 있다.

III.1.1.3 열처리 공정

SmBCO의 상 안정도를 실험적으로 작성하기 위해 1 mTorr부터 100 mTorr까지의 산소 분압 하에서 열처리 하였다. 열처리 방법은 reel-to-reel 방식의 퀴츠 튜브 퍼니스를 이용하여 LAO (001) 단결정 기판 위에 증착한 비정질 SmBCO 전구체 막을 금속 테이프 위에 올려 놓고 2.0×10^{-5} Torr 이하의 고진공을 유지시킨 튜브 안으로 넣은 후 고진공 조건 하에서 5분간 유지시켜 시편을 실험조건에 맞게 설정된 온도와 평형을 이루게 한 뒤 각각의 시편을 1 - 100 mTorr까지의 낮은 산소분압으로 다양하게 유지된 다른 퀴츠 튜브 안으로 이동시켜 5분간 열처리 후 급냉한다.

II.1.1 SmBCO 의 상 분석

II.1.1.1 XRD 및 SEM 분석

각각 다른 조건에서 열처리 한 SmBCO 박막의 상을 분석하기 위해서 X-ray 회절 패턴 (X-ray diffraction patterns) 을 분석하였다. θ -2 θ 분석을 독일 Bruker 사의 D8-Advance 장비를 이용하여 2 θ 값을 5-70° 사이로 변화 시켜 가며 분석하였다.

열처리 전, 후 SmBCO 박막의 두께와 표면 미세 구조를 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 분석을 JEOL 사의 JSM-6330F, HITACHI 사의 SU70 장비를 이용하여 분석하였다.

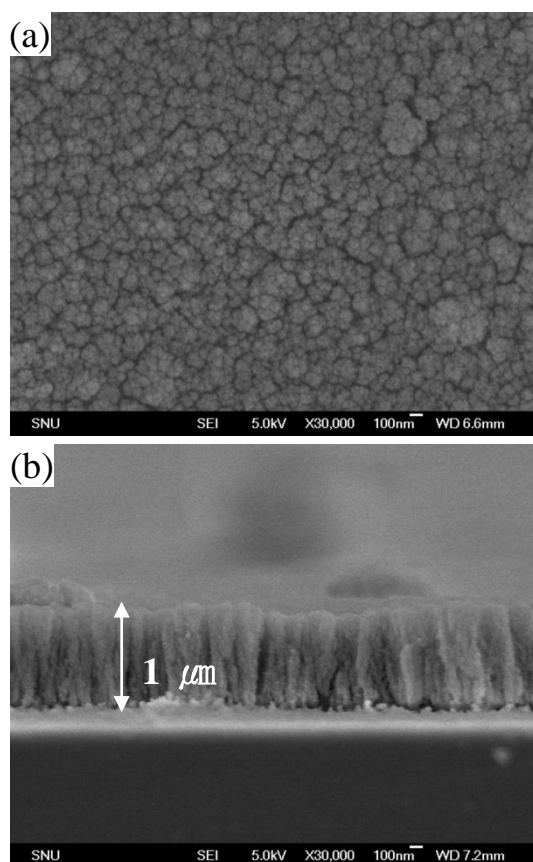


Figure 3.1.1.2.1 (a) Surface morphology of the amorphous SmBCO film (b) the cross sectional image of amorphous SmBCO film

II.2 SmBCO 초전도 박막의 자속 피닝 특성 제어 실험

II.2.1 시편준비

II.2.1.1 타겟 준비

본 실험에서는 위의 상 안정성 실험과 같은 방법으로 SmBCO 타겟을 제작하였다. 또한 Sm_2O_3 (99.9%, SCI Engineered Materials), 분말을 소결하여 Sm_2O_3 타겟을 제작 하였다. SmBCO 타겟 제작 방법과 마찬가지로 소결을 위해 유압기를 이용해 주형안에 넣고 100 Kg/m^2 의 유압으로 성형한 후 CIP(cold isostatic press)를 사용하여 190 MPa로 압축하였다. 그 후 타겟 완성을 위해 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 4시간 동안 소결하였다. 완성된 Sm_2O_3 타겟을 SmBCO 타겟 면적의 2.5% 정도의 부피로 조각내어 SmBCO 타겟에 붙여 하나의 타겟으로 만들어 사용하였다.

II.2.1.2 기판 준비 및 증착 공정

LaAlO_3 (LAO) (001) 단결정 기판 위에 Nd:YAG ($\lambda = 355 \text{ nm}$) Laser 를 사용한 PLD (pulsed laser deposition) 장비를 이용해 에너지 밀도, 타겟과 기판과의 거리, 증착 산소 분압, 증착 온도, 레이저 주파수를 2 J/cm^2 , 5 cm , 800 mTorr , $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 Hz 로 고정시켜 증착하였다.

II.2.1.3 열처리 공정

상 안정도 실험과 마찬가지로 reel-to-reel 퍼니스를 이용하여 산소분압 20 mTorr 조건, 온도구간 760, 800, 840, 880 °C 조건에서 30 분 동안 열처리를 시행하였다.

II.2.2 SmBCO 초전도 막의 상 및 특성 분석

II.2.2.1 XRD 및 SEM 분석

각각 다른 조건에서 열처리 한 SmBCO 박막의 상을 분석하기 위해서 X-ray 회절 패턴 (X-ray diffraction patterns) 을 분석하였다. θ - 2θ 분석을 Bruker 사의 D8-Advance 장비를 이용하여 2θ 값을 5-70° 사이에서 변화 시켜 가며 분석하였다.

증착된 박막의 두께를 알기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 분석을 JEOL 사의 JSM-6330F 장비를 이용하여 분석하였다.

II.2.2.2 초전도 특성 평가

SmBCO 박막의 초전도 특성을 측정하기 위해서 Ag 전극 및 protect layer 를 DC sputtering 공정을 이용해서 박막 표면에 1 μm 두께로 증착 하였다. 증착 후 전극과 박막 사이의 접촉 저항을 줄이기 위해서 산소 분위기에서 450 °C, 1 시간 산소 열처리를

시행하였다. 직류 4 단자법 (standard four-point probe technique) 을 이용하여 저항-온도 (R-T curve) 특성을 cryo-cooler 시스템을 사용하여 측정하여 초전도 박막의 임계 온도 (T_c , critical temperature) 를 얻을 수 있었다. 또한 자기장하에서의 J_c 값을 측정하기 위해 SQUID magnetrometer (MPMS, Quantum design) 을 사용하였다. 자기장의 방향은 SmBCO 박막 시편의 c-축 방향에 평행하도록 놓았고, 가해진 자기장의 범위는 0 - 5 T 사이에서 측정 하였다. 측정 후 얻어진 값들을 다음과 같은 변형된 Bean's critical state model[34]을 사용하여 J_c 로 변환 하였다.

$$J_c(H) = \frac{20 \cdot \Delta M(H)}{a(1 - (a/3b))}$$

이 식에서 a 와 b 는 각각 직사각형 모양의 SmBCO 시편 ($b>a$)인 가로 세로 길이이며 ΔM 의 경우 측정된 magnetization 값의 차이, 단위는 박막의 부피를 고려한 emu/cm^3 이다.

IV 실험 결과 및 고찰

IV.1 SmBCO 의 상 안정성 연구

IV.1.1 산소분압 20 - 100 mTorr 영역에서 SmBCO 의 psedobinary peritectic reaction.

그림 4.1.1.1 는 LAO (001) 단결정 기판 위에 증착한 비정질 Sm-BaCu-O 전구체 박막의 XRD θ - 2θ 분석 결과이다. 분석 결과 LAO (001) 단결정 기판 픽 (peak)만 검출되어 비정질 박막이 증착된 것을 확인 할 수 있다. 그림 4.1.1.2 는 증착된 전구체 박막을 각각 100 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 $924\text{ }^{\circ}\text{C} - 932\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ - 2θ 분석 결과이다. 그림 4.1.1.2 (a)-(b) 에서 SmBCO(00 l) 픽들이 크게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.1.2 (c) 에서는 SmBCO(00 l) 픽들이 관찰되지 않는 것이 보인다. 그러므로, 100 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 가 안정한 상 경계는 $930 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 위치함을 알 수 있다. 또한 상 경계 위, 아래 영역에서 실험한 시편의 미세구조 사진인 그림 4.2.1.6(a)-(c) 을 비교하였을 때 상 경계 위 아래로 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 경계가 $930 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 임을 확인 할 수 있다.

그림 4.1.1.4 은 증착된 전구체 막을 각각 30 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 $892\text{ }^{\circ}\text{C} - 908\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ - 2θ 분석 결과이다. 그림 4.1.1.4 (a)-(b) 에서 SmBCO(00 l) 픽들이 확연하게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.1.4

(c)-(e) 에서는 SmBCO(00l) 픽들이 매우 작게 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이 작은 SmBCO(00l) 픽들은 열처리가 끝난 시편을 급냉할 때 SmBCO 상이 형성되어 분석된 것으로 사료된다. 따라서 30 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 가 안정한 상 경계는 898 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다. 미세구조 분석 결과인 그림 4.1.1.5 에서도 상 경계 위 아래로 그림 4.1.1.5 (a)와 그림 4.1.1.5 (b)의 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 산소분압 30 mTorr 조건에서의 상 경계는 898 ± 2 °C 인 것을 확인 할 수 있다. 다음으로,

그림 4.1.1.6 는 증착된 전구체 막을 각각 20 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 876 °C – 888 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.1.6 (a)-(b) 에서 SmBCO(00l) 픽들이 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.1.6 (c)는 SmBCO(00l) 픽들이 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 보아 20 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 가 안정한 상 경계는 886 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다. 마찬가지로 그림 4.1.1.7 의 미세구조 사진으로 보아 상 경계 위 아래로 그림 4.1.1.7(a)와 4.1.1.7(b)의 형상이 다른 것으로 보아 산소분압 20 mTorr 조건에서의 상 경계는 886 ± 2 °C 에 위치함을 확인 할 수 있다.

SmBCO 가 불안정한 영역 조건에서 실험한 XRD 패턴에서 Sm₂BaO₄ 픽과 액상이 급냉되어 형성된 상인 BaCu₂O₂ 픽이 관찰되는 것으로 보아 산소분압 20 – 100 mTorr 사이에서 SmBCO 는 Sm₂BaO₄ 와 액상으로 psuedobinary peritectic 분해를 한다는 것을 알 수 있다. 아울러, 분해 물질들이 모든 온도 구간에서 관찰되는 이유는 비정질 Sm-Ba-Cu-O 막이 SmBCO 안정

영역에서 SmBCO 상으로 형성 될 때 Sm_2BaO_4 와 BaCu_2O_2 상 안정 영역 영역을 거치며 형성되기 때문에 상분리 현상을 피할 수 없기 때문이다.

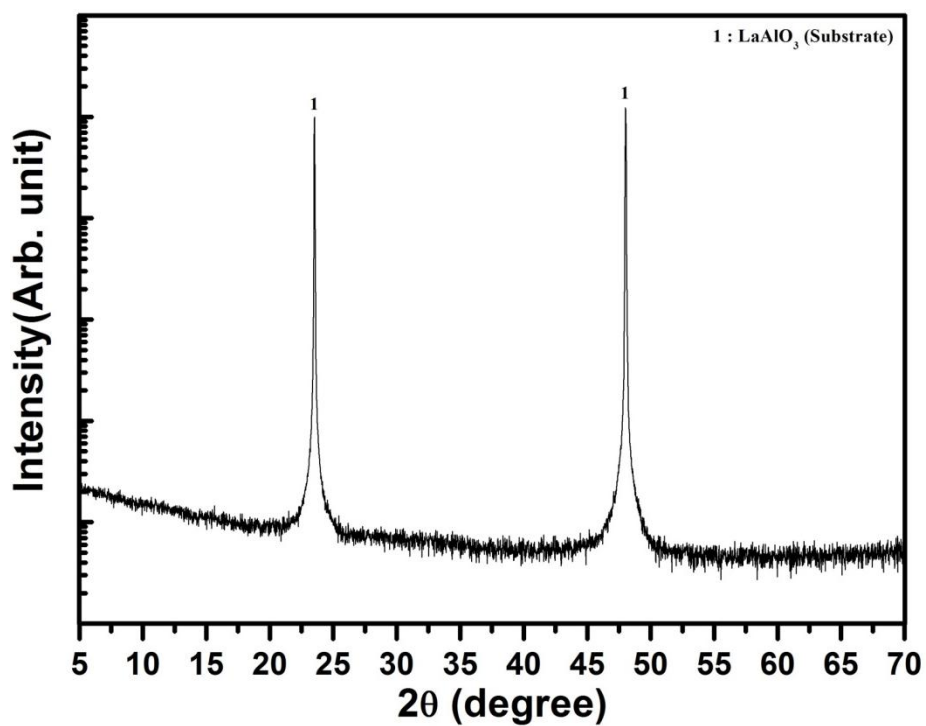
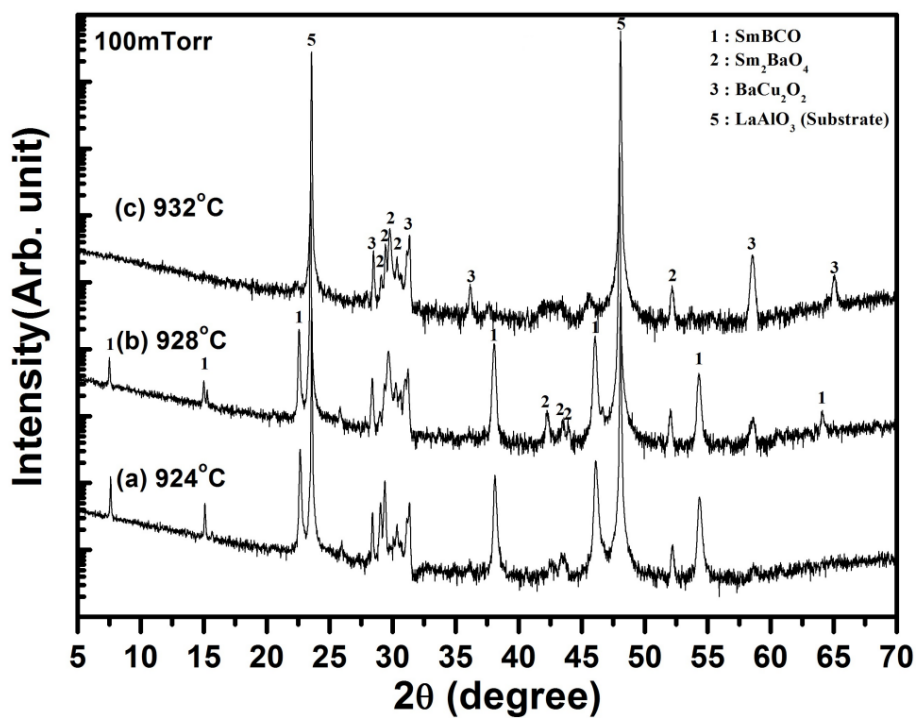
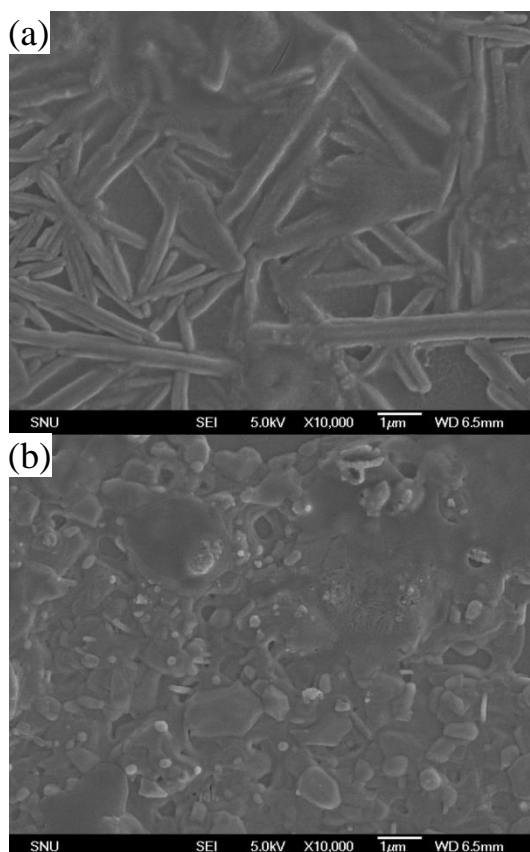


Figure 4.1.1.1 The XRD pattern of as-deposited SmBCO amorphous film on LaAlO₃ (001) substrate.



4.1.1.2 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 924 °C, (b) 928 °C, (c) 932 °C in the PO_2 of 100 mtorr for 5 min



4.1.1.3 FE-SEM image of as-quenched films after annealing at (a) 932 °C, (b) 928 °C in the PO_2 of 100 mtorr for 5 min

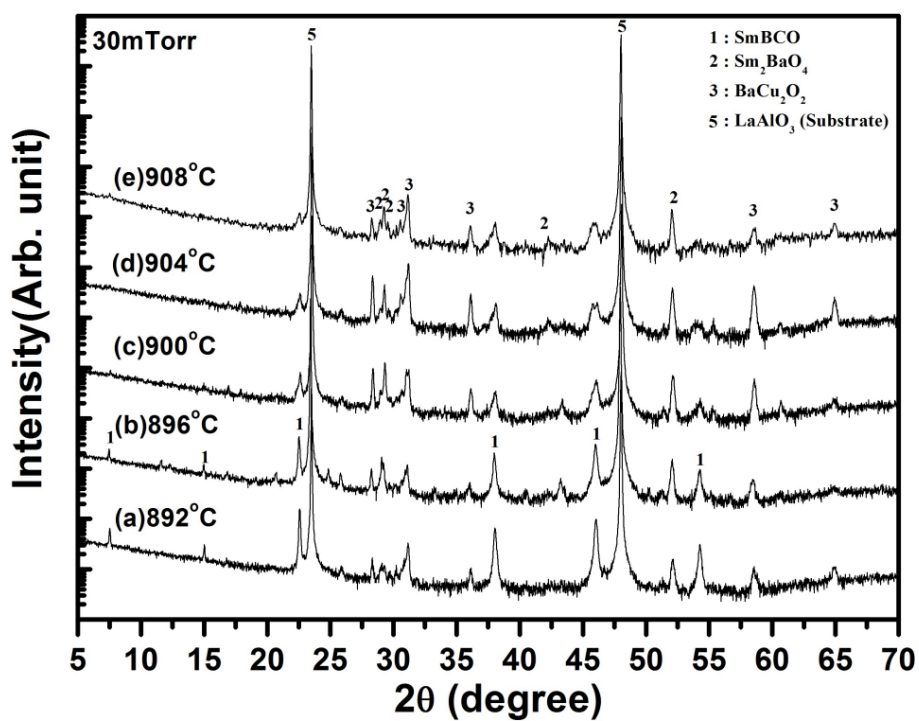


Figure 4.1.1.4 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 892 °C, (b) 896 °C, (c) 900 °C, (d) 904 °C, (e) 908 °C in the PO_2 of 30 mtorr for 5 min

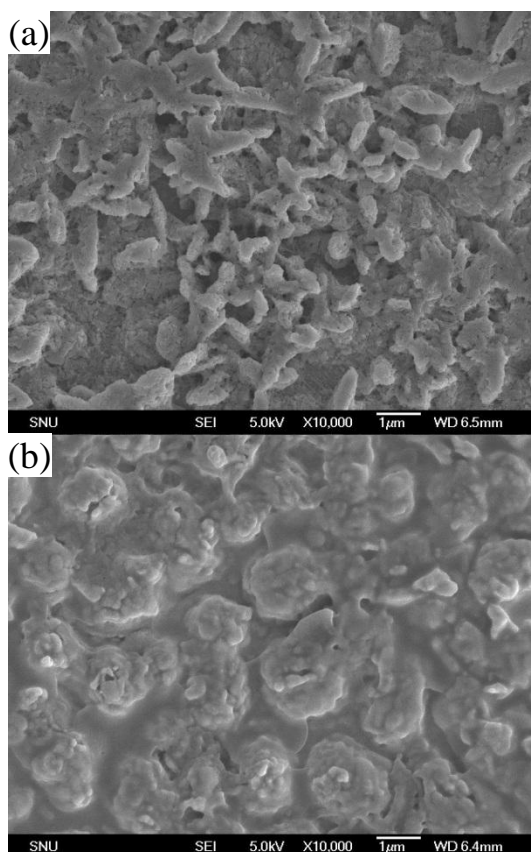


Figure 4.1.1.5 FE-SEM image of as-quenched films after annealing at (a) 900 °C, (b) 896 °C in the PO_2 of 30 mtorr for 5 min

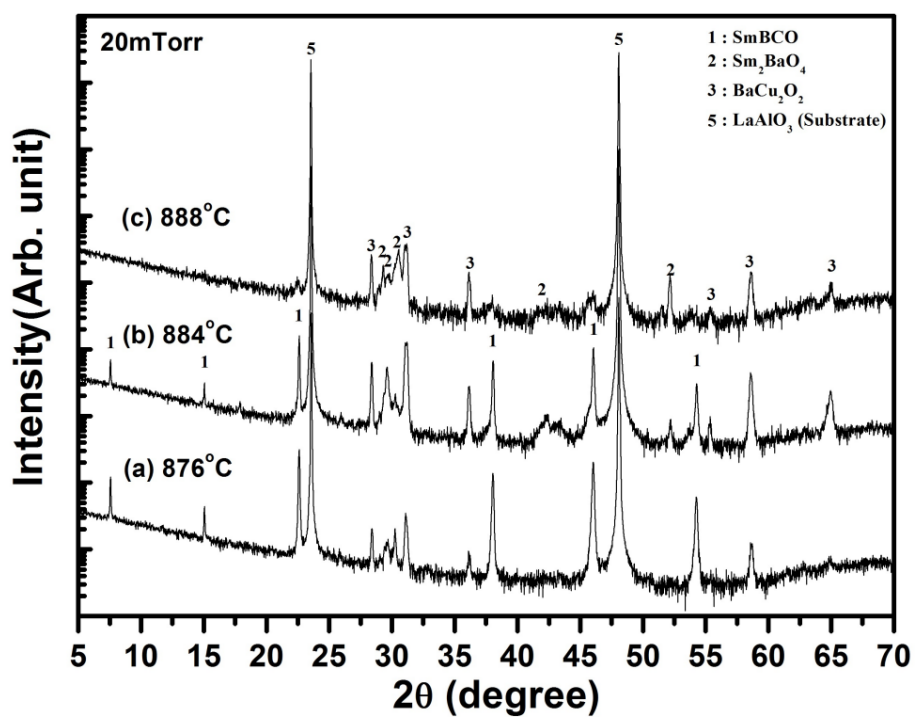


Figure 4.1.1.6 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 876°C, (b) 884°C, (c) 888°C in the PO_2 of 20 mtorr for 5 min

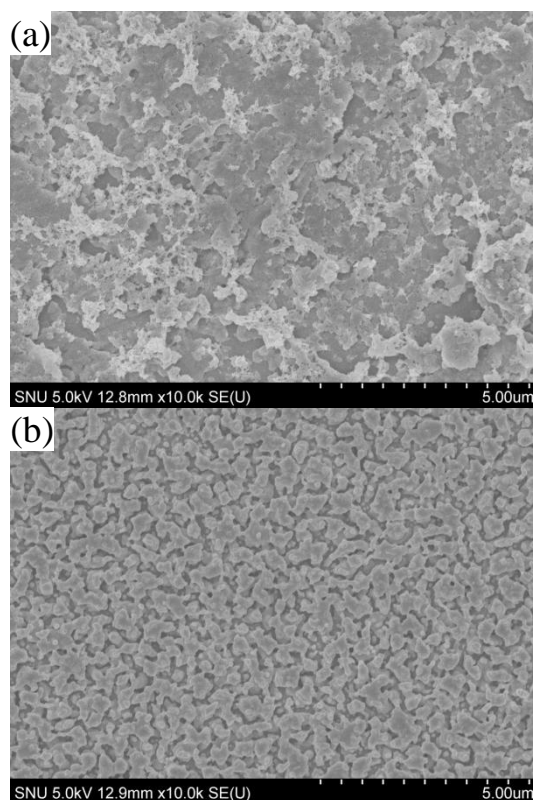


Figure 4.1.1.7 FE-SEM image of as-quenched films after annealing at (a) 888 °C, (b) 884 °C in the PO_2 of 20 mtorr for 5 min

IV.1.2 산소분압 1 – 10 mTorr 영역에서 SmBCO 의 삼성분계 포정 반응

그림 4.1.2.1 는 증착된 전구체 막을 각각 산소분압 10 mTorr, 온도구간 860 °C – 888 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.1(a)-(b) 에서 SmBCO(00l) 픽들이 크게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.1(c) 에서는 SmBCO(00l) 픽들이 매우 작게 관찰되는 것이 보여진다. 그러므로, 10 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 의 상 경계는 870 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다. 또한 상 경계 위, 아래 영역에서 실험한 시편의 미세구조 사진인 그림 4.2.1.6(a)-(c) 을 비교하였을 때 상 경계 위 아래로 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 경계가 870 ± 2 °C 임을 확인 할 수 있다.

그림 4.1.2.3 는 증착된 전구체 막을 각각 6 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 852 °C – 860 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.3 (a)-(b) 에서 SmBCO(00l) 픽들이 크게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.3 (c) 에서는 SmBCO(00l) 픽들이 관찰되지 않는 것이 보여진다. 그러므로, 6 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 가 안정한 상 경계는 858 ± 2 °C 에 위치한다. 또한 상 경계 위, 아래 영역에서 실험한 시편의 미세구조 사진인 그림 4.2.1.6(a)-(c) 을 비교하였을 때 상 경계 위 아래로 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 경계가 858 ± 2 °C 임을 확인 할 수 있다.

그림 4.1.2.5 은 증착된 전구체 막을 각각 3 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 840 °C – 880 °C 사이에서 5 분간 열처리한

시편들의 XRD θ - 2θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.5 (a) 에서 SmBCO(00 l) 픽들이 확연하게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.2.1.5(b)-(f) 에서는 SmBCO(00 l) 픽들이 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 3 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 의 상 경계는 842 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다. 또한 상 경계 위, 아래 영역에서 실험한 시편의 미세구조 사진인 그림 4.2.1.6(a)-(c) 을 비교하였을 때 상 경계 위 아래로 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 경계가 842 ± 2 °C 임을 확인 할 수 있다..

그림 4.1.2.7 은 증착된 전구체 막을 각각 1 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 780 °C - 868 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ - 2θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.1 (a)-(c) 에서 SmBCO(00 l) 픽들이 확연하게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.1 (d)-(h) 에서는 SmBCO(00 l) 픽들이 급냉시 형성된 매우 작은 픽으로 관찰되거나 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다 이러한 결과로 보아 1 mTorr 산소분압 분위기에서 SmBCO 의 상 경계는 818 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다. 아울러, 상 경계 위, 아래 영역에서 실험한 시편의 미세구조 사진인 그림 4.2.1.6(a)-(c) 을 비교하였을 때 상 경계 위 아래로 미세구조 형상이 다른 것으로 보아 상 경계가 818 ± 2 °C 임을 확인 할 수 있다.

산소분압 1 - 10 mTorr 영역대에서 SmBCO 는 Sm₂BaO₄ 와 액상으로 ternary peritectic 분해가 일어나는 것을 SmBCO 가 불안정한 영역 조건의 XRD 패턴에서 Sm₂BaO₄ 픽, Sm₂O₃ 픽과 액상이 급냉되어 형성된 상인 BaCu₂O₂ 픽이 관찰되는 것으로 보아 알 수 있다. 아울러, 분해 물질들이 모든 온도 구간에서 관찰되는 이유는 비정질 Sm-Ba-Cu-O 막이 SmBCO 가 안정한 상으로

형성되더라도 형성 과정에서 Sm_2BaO_4 , Sm_2O_3 와 BaCu_2O_2 상 안정 영역을 거치며 형성되기 때문에 상분리 현상을 피할 수 없기 때문이다.

IV.1.3 산소분압 1 – 10mTorr 영역에서 SmBCO 의 편정 반응

그림 4.1.2.1(c)-(f)은 증착된 전구체 막을 각각 10 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 872 °C – 888 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.1(c)-(d)에서 Sm_2O_3 (004) 픽이 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.1(e)-(f) 에서는 Sm_2O_3 (004) 픽이 관찰되지 않는 것이 보여진다. 그러므로, 10 mTorr 산소분압 분위기에서 $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{L}_2$ 간의 편정 반응 경계는 878 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다.

그림 4.1.2.5(b)-(d) 은 증착된 전구체 막을 각각 3 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 844 °C – 880 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.5(b)-(d) 에서 Sm_2O_3 (004) 픽이 크게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.5(d)-(f) 에서는 Sm_2O_3 (004) 픽이 관찰되지 않는 것이 보여진다. 그러므로, 3 mTorr 산소분압 분위기에서 $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{L}_2$ 간의 편정 반응 경계는 874 ± 2 °C 에 위치함을 알 수 있다.

그림 4.1.2.5(d)-(h) 은 증착된 전구체 막을 각각 1 mTorr 산소분압 분위기, 온도구간 820 °C – 868 °C 사이에서 5 분간 열처리한 시편들의 XRD θ -2 θ 분석 결과이다. 그림 4.1.2.5(d)-(f) 에서 Sm_2O_3 (004) 픽이 크게 관찰되는 것과는 달리 그림 4.1.2.5(f)-(h) 에서는

Sm_2O_3 (004) 픽이 관찰되지 않는 것이 보여진다. 그러므로, 1 mTorr 산소분압 분위기에서 $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{L}_2$ 간의 편정 반응 경계는 $862 \pm 2^\circ\text{C}$ 에 위치함을 알 수 있다.

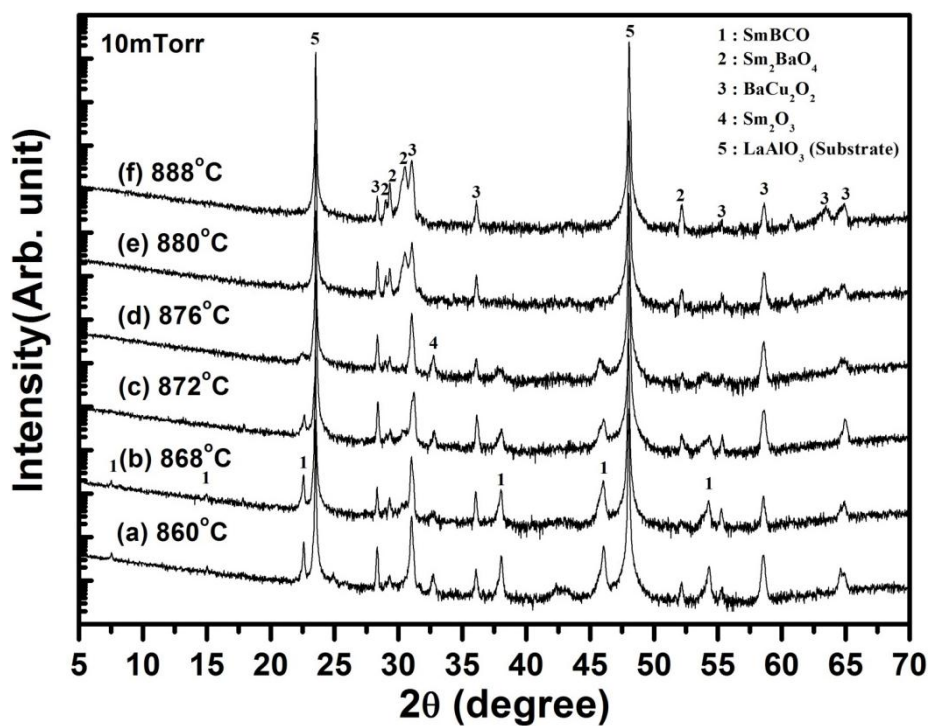


Figure 4.1.2.1 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 860 °C, (b) 868 °C, (c) 872 °C, (d) 876 °C, (e) 880 °C, (f) 888 °C in the PO_2 of 10 mTorr for 5 min.

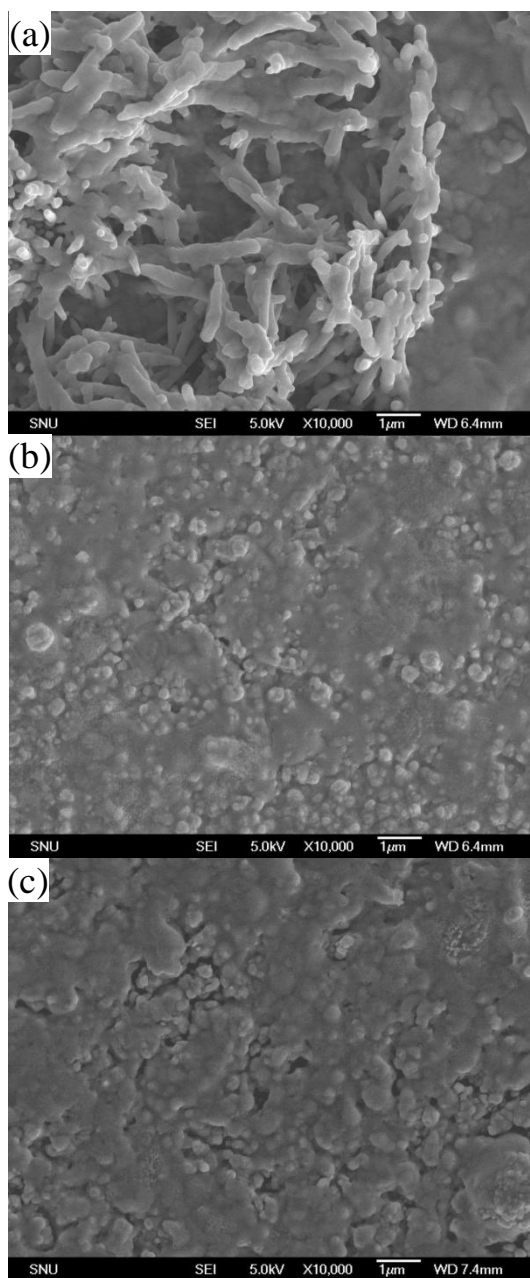


Figure 4.1.2.2 The FE-SEM images of as-quenched films after annealing at (a) 872°C, (b) 868 °C, (c) 864 °C in the PO_2 of 10 mTorr for 5 min.

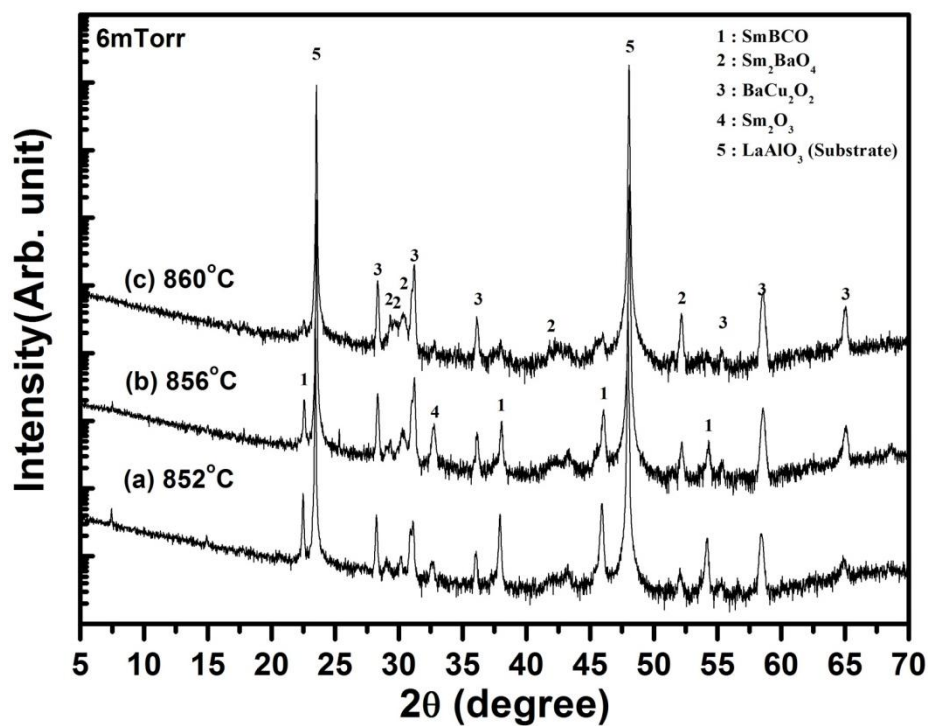


Figure 4.1.2.3 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 852 °C, (b) 856 °C, (c) 860 °C in the PO_2 of 6 mtorr for 5 min.

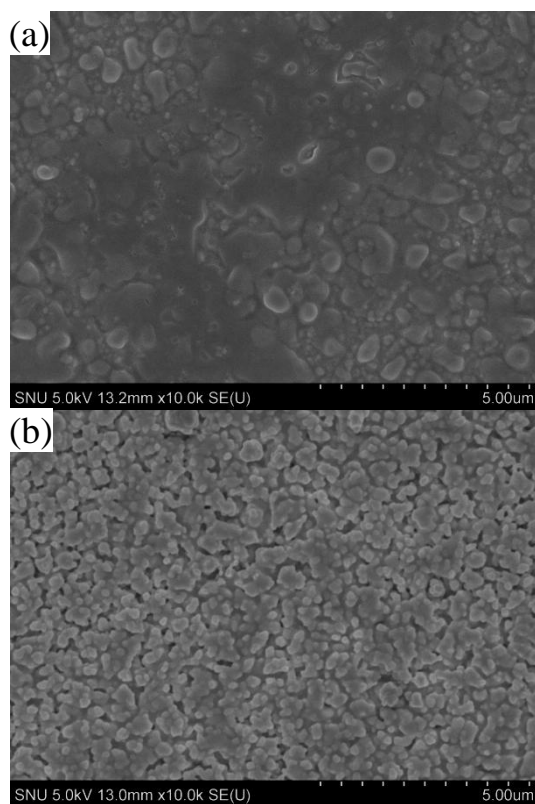


Figure 4.1.2.4 The FE-SEM images of as-quenched films after annealing at (a) 860 °C, (b) 856 °C in the PO_2 of 6 mtorr for 5 min.

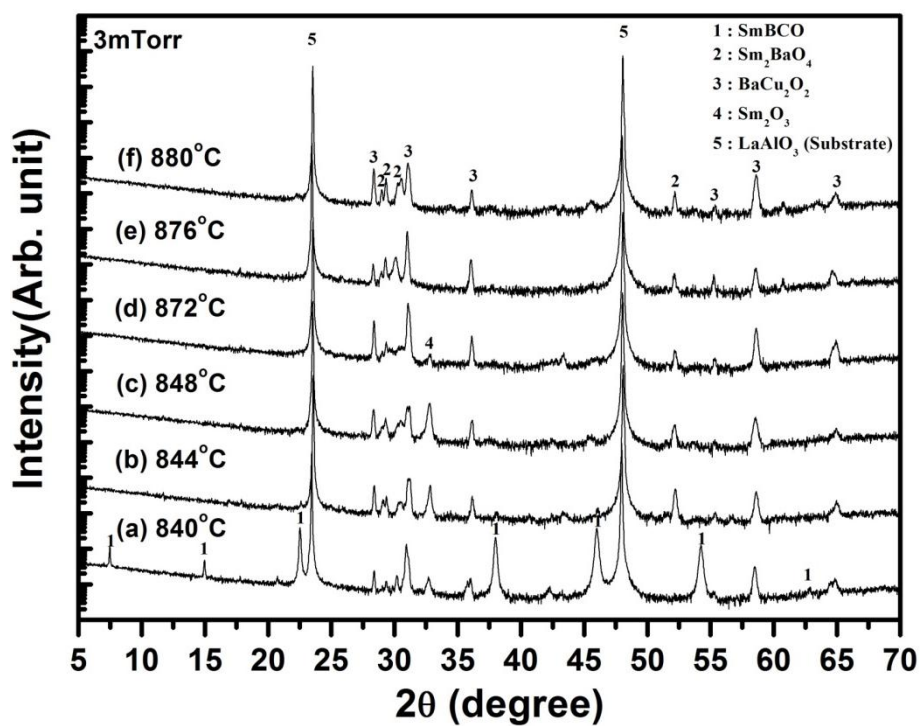


Figure 4.1.2.5 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 880 °C, (b) 844 °C, (c) 848 °C, (d) 872 °C, (e) 876 °C, (f) 880 °C in the PO_2 of 3 mtorr for 5 min.

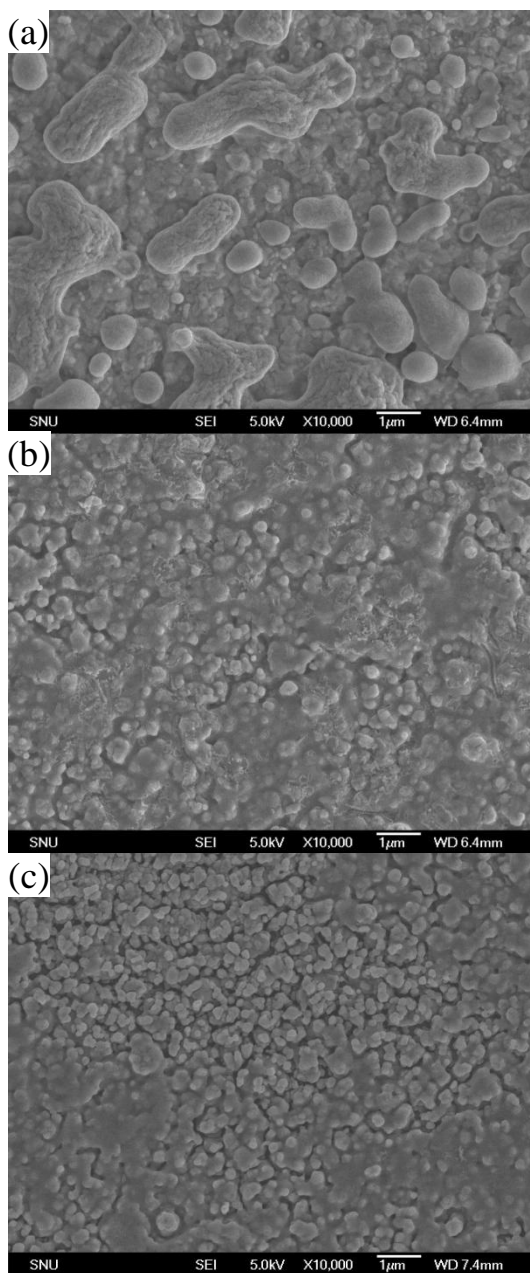


Figure 4.1.2.6 The FE-SEM images of as-quenched films after annealing at (a) 844°C, (b) 840 °C, (b) 836 °C in the PO_2 of 3 mtorr for 5 min.

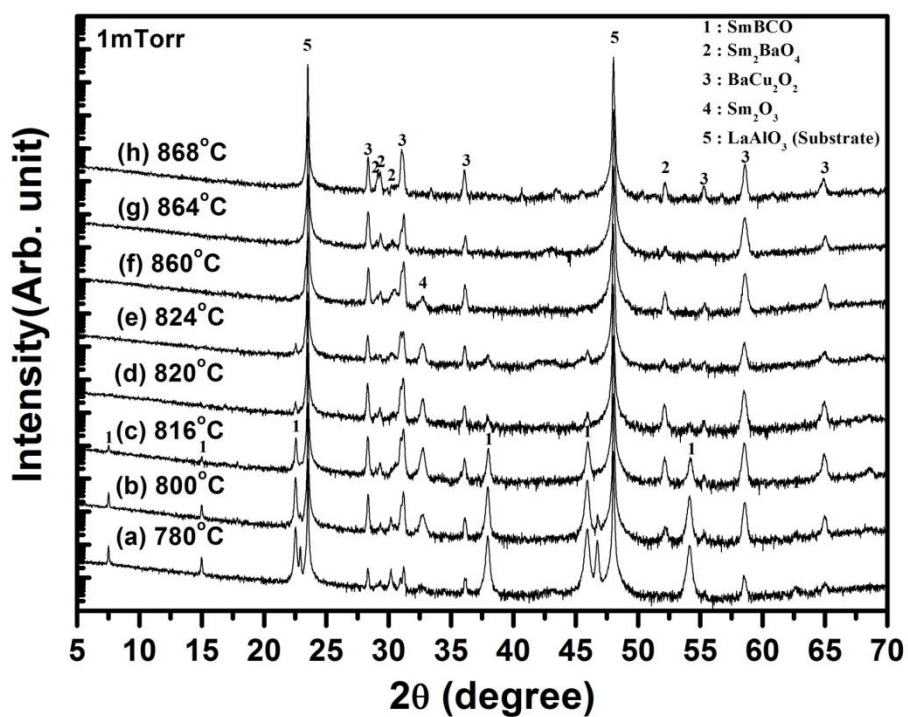


Figure 4.1.2.7 The XRD patterns of as-quenched films after annealing at (a) 780 °C, (b) 800 °C, (c) 816 °C, (d) 820 °C, (e) 824 °C, (f) 860 °C, (g) 864 °C, (h) 868 °C in the PO_2 of 1 mTorr for 5 min.

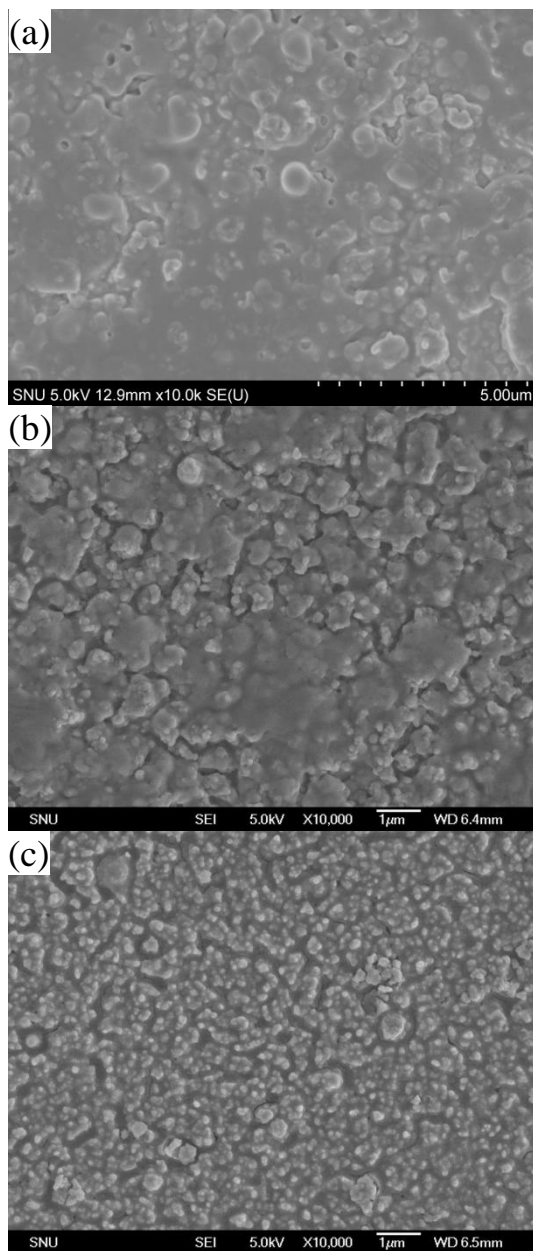


Figure 4.1.2.8 The FE-SEM image of as-quenched films after annealing at (a) 824 °C, (b) 820 °C, (c) 816 °C in the PO_2 of 1 mTorr for 5 min.

IV.1.4 상 안정도

이러한 연구 결과로 SmBCO 의 상 안정도는 그림 4.1.4.1 와 같다. 최소자승법을 이용하여 산소분압 20 - 100 mTorr 영역에서 SmBCO 의 상 경계선은 다음 식과 같다.

$$\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 19.22 - 24,292/T (\text{K})$$

최소자승법을 이용한 산소분압 1 - 10 mTorr 영역에서의 SmBCO 의 상 경계선 식은 다음과 같다.

$$\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 17.73 - 22,582/T (\text{K})$$

두 상 경계선이 만나는 교점의 온도는 873°C, 산소분압은 10.6 mTorr 이다. 이 교점은 $L_1 \leftrightarrow L_2 + \text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 편정 반응이 시작되는 경계이다.

다른 REBCO 상 안정도와의 비교를 위해 그림 4.1.4.2 에 SmBCO 상 안정도를 보고된 GdBCO, YBCO 상 안정도와 함께 그려놓았다.

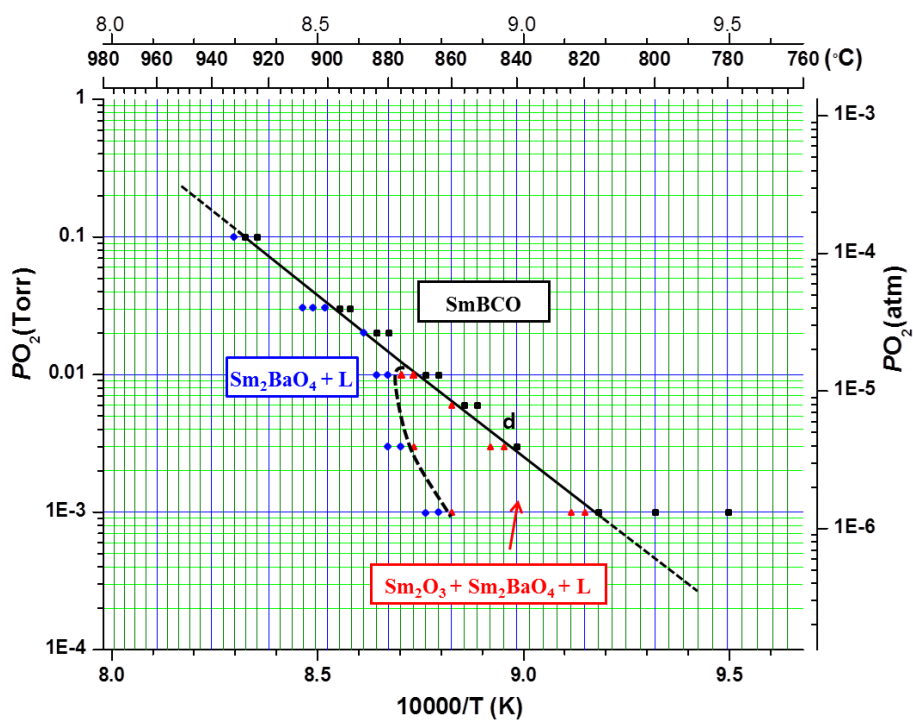


Figure 4.1.4.1 The stability diagram of SmBCO in the low PO_2 regime ranging from 1 to 100 mTorr.

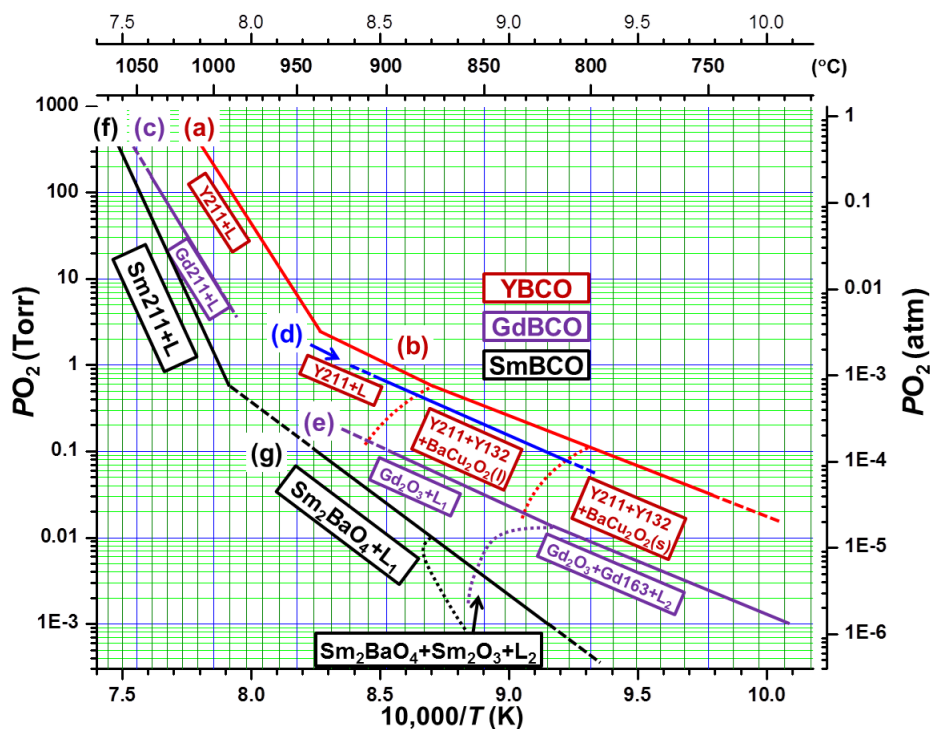


Figure 4.1.4.2 The stability diagram for YBCO, GdBCO and SmBCO in PO_2 ranging from 0.001 to 760 Torr. Red line for YBCO (a) by Lindemer *et al.* [15] ($PO_2 > \sim 2$ Torr), (b) by many groups [13, 14, 15, 16] ($PO_2 < \sim 2$ Torr) the decomposition products of YBCO ($PO_2 < \sim 2$ Torr) are referred to the work of MacManus-Driscoll *et al.* [16], Blue line for GdBCO (c) by Iguchi *et al.* [35]. Purple line for GdBCO (d) by Iida *et al.* [36] ($7.6 \leq PO_2 \leq \sim 160$ Torr), (e) by J.W. Lee [17] ($PO_2 \leq 100$ mTorr). Black line for SmBCO (f) by Wende *et al.* [28] ($760 \text{ mTorr} \leq PO_2 \leq 760 \text{ Torr}$) and our present work (g) ($1 \leq PO_2 \leq 100$ mTorr).

IV.1.5 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ba}_2\text{CuO}_y\text{-Cu}_2\text{O}$ 삼성분계의 등온단면도

보고된 RE-Ba-Cu-O 상 관계도 중 낮은 산소 분압 하에서 SmBCO의 고상-액상 상평형에 대해서는 보고된 바 없다. 따라서, 이 장에서는 낮은 산소 분압 하에서 실험적으로 결정된 SmBCO의 상안정도를 바탕으로 다른 상을 가지는 3개의 구간으로 나누어 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ba}_2\text{CuO}_y\text{-Cu}_2\text{O}$ 로 구성된 삼성분계를 그려보았다.

그림 4.1.5.1 는 산소분압 1 mTorr - 100mTorr 구간의 SmBCO 상 안정도와 CuO , BaCuO_2 , Sm_2CuO_4 의 상 안정도와 함께 그려진 상 안정도이다. W. Zhang and K. Osamura [37] 에 의해 보고된 $\text{CuO} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 환원 과정의 상 안정도, $\text{Sm}_2\text{CuO}_4 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$ 반응의 상 안정도는 R. Subasri[38] 등에 의해 보고되었고 $\text{BaCuO}_2 \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{CuO}_y + \text{BaCu}_2\text{O}_2$ 반응의 상안정도는 T. B. Lindemer 와 E. D. Specht [39] 에 의해 보고되었다. 그림 4.1.5.1의 상 안정 도면에서 각각의 산소 분압, 온도에 따라 상안정성이 변화하는 “a”부터 “j”까지의 10개 지점으로 나눌 수 있고 각 지점마다 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Ba}_2\text{CuO}_y\text{-Cu}_2\text{O}$ 삼성분계를 등온단면도를 그릴 수 있다. 상 안정도를 자세히 보면 Cu_2O , Ba_2CuO_y , BaCu_2O_2 상들은 각 10개의 지점 모두 안정하지만 Sm_2CuO_4 상 안정선은 SmBCO 상 안정선을 교차하여 지나간다. 따라서 Sm_2CuO_4 의 안정성은 등온단면도를 그릴 때 고려해야 한다.

잘 알려진 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 삼성분계의 삼성분계 공정 반응의 조성점은 BaCu_2O_2 상의 조성점 근처에 있다. 마찬가지로 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 삼성분계 공정 반응의 조성점도 BaCu_2O_2 조성에 가깝게 있을 것이라 예상되므로 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 상태도 상에서 삼성분계 액상은 삼성분계 공정 반응점에 가까이 있을 것이라 사료된다. 이

경우 액상과 양립 가능한 고상은 Sm_2O_3 , Sm_2BaO_4 , Sm_2CuO_4 , Ba_2CuO_y , BaCu_2O_2 , Cu_2O 와 SmBCO 상이다. 아울러 Ba와 Cu의 조성의 비가 $\text{Ba}/\text{Cu} > 2$ 를 넘는 조성은 액상과 양립 가능하지 않으므로 Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O 삼성분계는 고상-액상 상평형을 이해하기에 충분하다. 이러한 이유들로 이 장에서는 “a”부터 “j”까지의 영역에 대해 Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O 삼성분계의 등온단면도를 그려보았다.

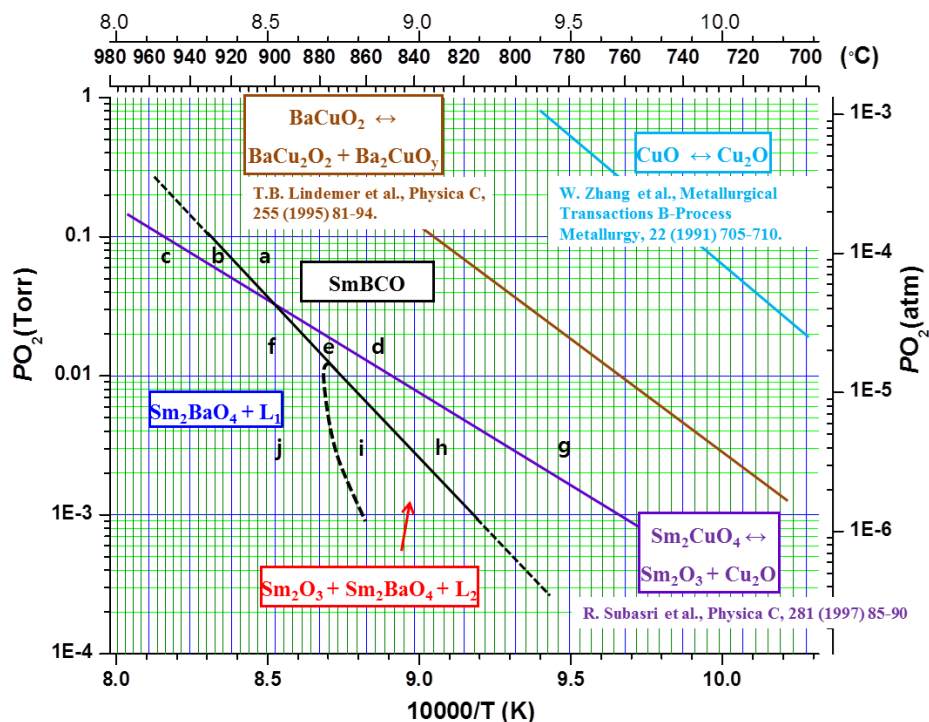


Fig. 4.1.5.1 The stability diagram of SmBCO in the low PO_2 regime ranging from 1 to 100 mTorr, including the stability lines of $CuO \leftrightarrow Cu_2O$ [37], $Sm_2CuO_4 \leftrightarrow Sm_2O_3 + Cu_2O$ [38] and $BaCuO_2 \leftrightarrow BaCu_2O_2 + Ba_2CuO_y$ [39].

IV.1.5.1 Pseudobinary peritectic reaction: $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{L}_1$

산소분압 20 mTorr - 100 mTorr 구간은 SmBCO 가 $\text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{L}_1$ 로 분해되는 pseudobinary peritectic 분해를 하는 영역이다. 그림 4.1.5.1 의 “a” 영역은 SmBCO 와 Sm_2CuO_4 , SmBCO , Sm_2BaO_4 , Ba_2CuO_y , BaCu_2O , Cu_2O 상이 안정하며 액상은 SmBCO , Sm_2BaO_4 , Ba_2CuO_y , BaCu_2O , Cu_2O 와 양립가능하다. “a” 영역에 대한 등온단면도를 그림 4.1.5.1.1 에 나타내었다. 시편을 급냉했을 시 액상이 BaCu_2O_2 상으로 나타나는 이유는 그림 4.1.5.1 에서 알 수 있듯 BaCu_2O_2 상이 “a” 영역부터 “j” 영역까지 모두 안정하지 않기 때문이다. 그리하여 액상은 급냉시 안정하면서도 가장 가까운 상인 BaCu_2O_2 상으로 형성되게 된다.

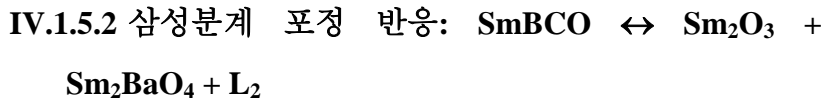
그림 4.1.5.1 의 “b” 영역에선 SmBCO 가 더 이상 안정하지 않고 Sm_2BaO_4 와 액상으로 나누어 지게 된다. “b” 영역에 대한 등온단면도를 그림 4.1.5.1.2 에 나타내었다. 아직 다른 상들은 안정하다. 안정하지 않은 SmBCO 는 빈 원으로 표시하였고, 같은 산소분압 하에서 온도가 상승하였기 때문에 액상 영역이 좀더 커진 것을 볼 수 있다.

그림 4.1.5.1 의 “c” 영역에선 SmBCO 와 더불어 Sm_2CuO_4 도 안정하지 않게 된다. “c” 영역에 대한 등온단면도를 그림 4.1.5.1.3 에 나타내었다. 아직 다른 상들은 안정하다. 액상 영역은 같은 산소분압 하에서 온도가 상승하였기 때문에 좀더 커진 것을 볼 수 있다.

그림 4.1.5.1 의 “*d*” 영역은 “*a*” 영역의 등온단면도와 같다. 하지만 액상 영역의 넓이는 줄어들거나 커질 수 있다. 온도가 내려갔지만 그만큼의 산소분압도 내려갔기 때문이다. 온도, 산소분압 중 어떤 변수가 액상의 넓이에 더 큰 영향을 미치는지는 밝혀지지 않았다.

그림 4.1.5.1 의 “*e*” 영역은 SmBCO 는 안정하지만 Sm₂CuO₄ 가 안정하지 않은 영역이다. “*e*” 영역에 대한 삼성분계 등온단면도를 그림 4.1.5.1.4 에 나타내었다.

그림 4.1.5.1 의 “*f*” 영역의 등온단면도는 “*c*” 영역과 같다. 마찬가지로 액상 영역의 넓이는 다를 수 있다.



산소분압 1 – 10 mTorr 영역에서는 SmBCO 가 Sm₂BaO₄ + Sm₂O₃ + L₂ 로 분해되는 삼성분계 포정 반응이 일어나는 영역이다.

그림 4.1.5.1 의 “*g*” 영역 또한 “*a*” 영역의 등온단면도와 같다. 다만, 액상 영역의 넓이는 다를 수 있다.

그림 4.1.5.1 의 “*h*” 영역의 등온단면도는 “*e*” 영역의 등온단면도와 같다. 이 영역 또한 액상 영역의 넓이는 다를 수 있다.

그림 4.1.5.1 의 “*i*” 영역은 SmBCO 와 Sm₂CuO₄ 가 안정하지 않고 SmBCO 의 조성점이 Sm₂BaO₄, Sm₂O₃, 액상의 삼각형 안에 있게 되어 Sm₂BaO₄, Sm₂O₃, 액상으로 분해되는 영역이다. 이 영역에

대한 등온단면도를 그림 4.1.5.1.5 에 나타내었다. 같은 산소분압하 온도의 상승으로 액상 영역의 넓이가 증가한 것을 볼 수 있다.

IV.1.5.3 편정 반응: $L_1 \leftrightarrow L_2 + Sm_2O_3$

산소분압 1 - 10mTorr 영역에서는 액상이 다른 액상과 Sm_2O_3 로 분해되는 영역이 존재한다. 그림 4.1.5.1 에서의 “i” 영역에서 SmBCO는 Sm_2O_3 와 Sm_2BaO_4 , 액상으로 분해되어 있지만 온도가 증가하면 SmBCO가 분해되면 Sm_2O_3 는 더 이상 안정하지 않고 Sm_2BaO_4 는 액상과 공액선을 이룬다. 이 영역에 대한 등온단면도는 “c”와 같다.

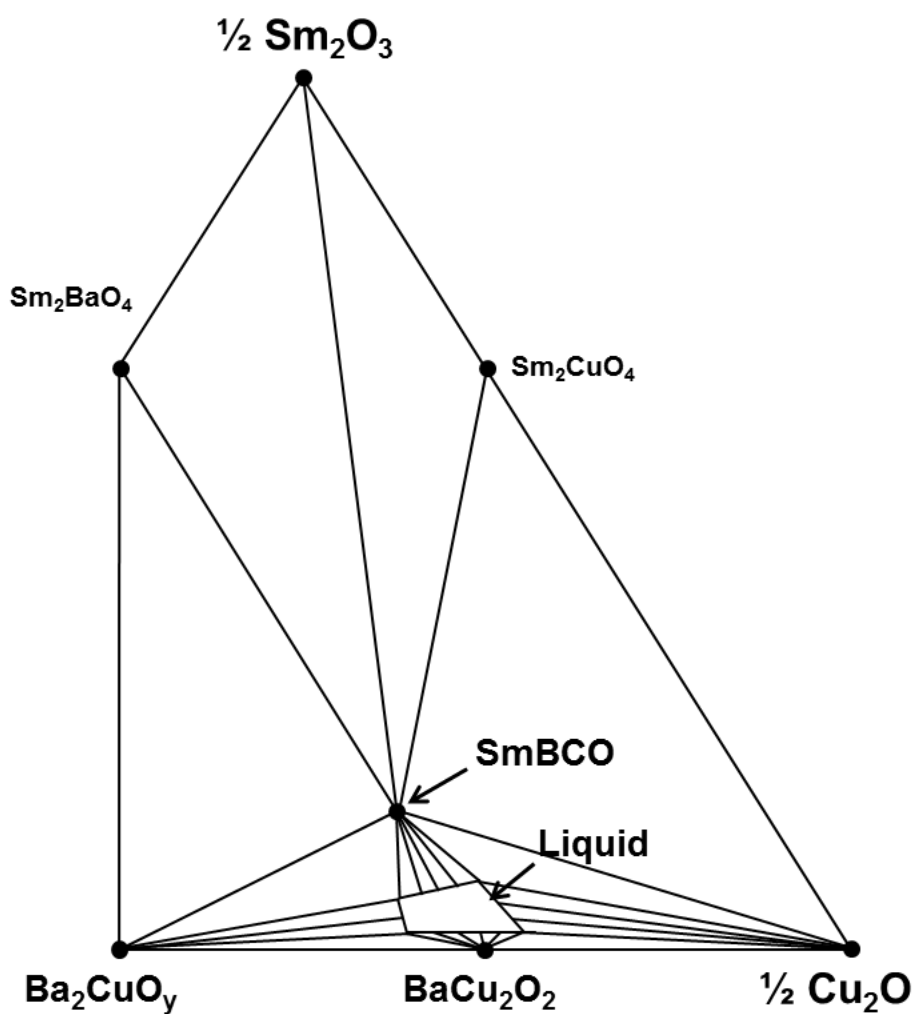


Figure 4.1.5.1.1 The isothermal section of the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O system.

The $T - P\text{O}_2$ condition is given at the points “a”, “d” and “g” in Fig. 4.1.5.1.

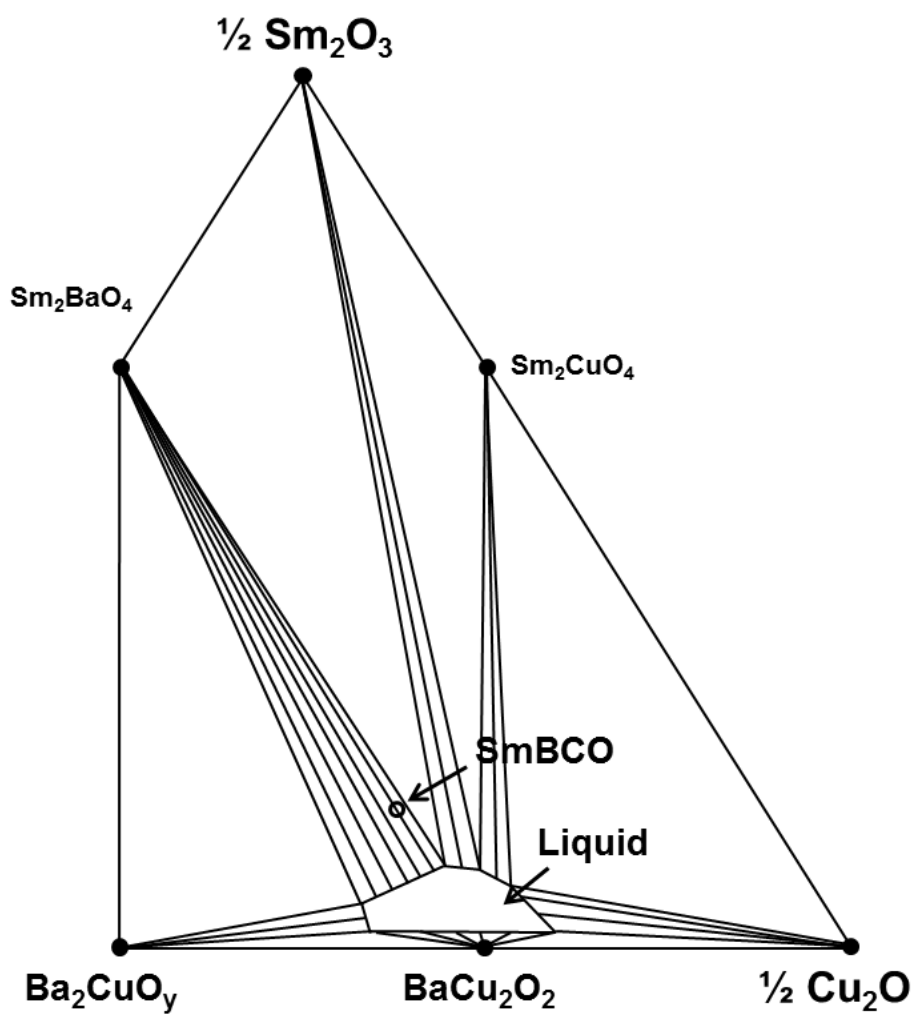


Figure 4.1.5.1.2 The isothermal section of the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O system.

The $T - P\text{O}_2$ condition is given at the points “b” in Fig. 4.1.5.1.

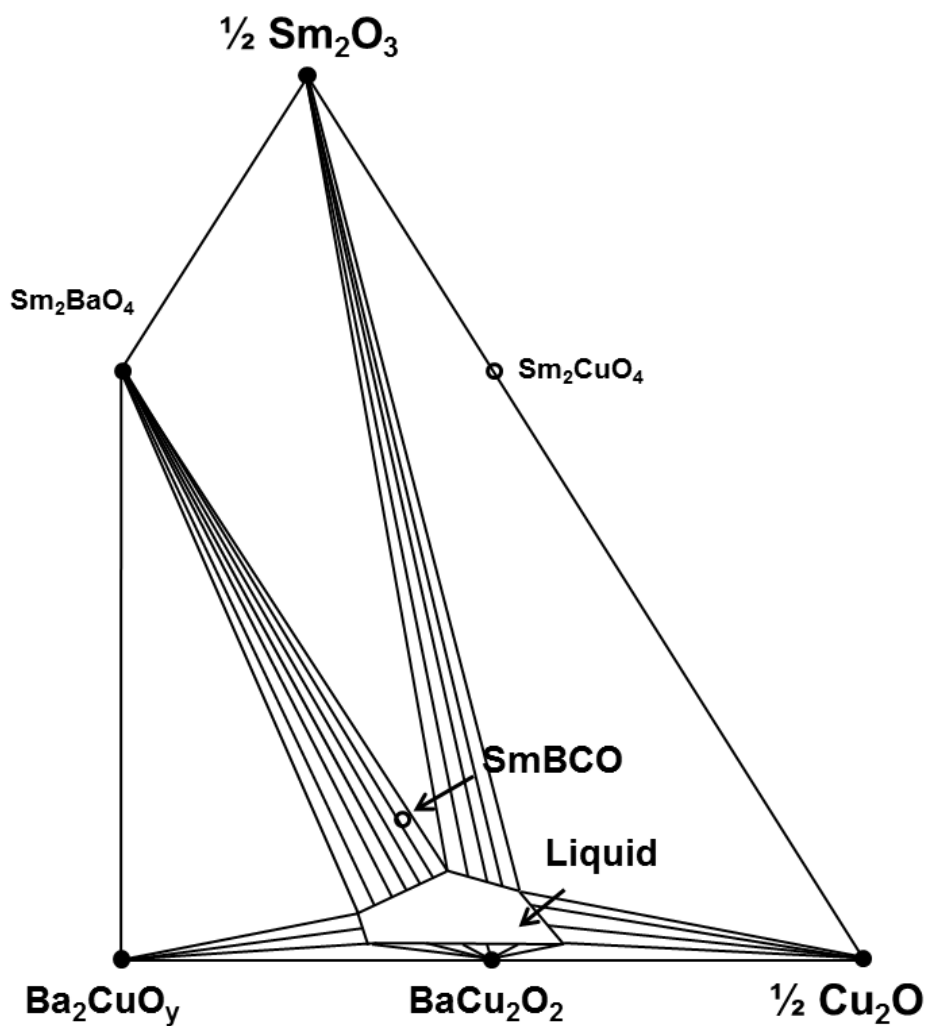


Figure 4.1.5.1.3 The isothermal section of the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O system. The T - PO_2 condition is given at the points “ c ”, “ f ” and “ j ” in Fig. 4.1.5.1.

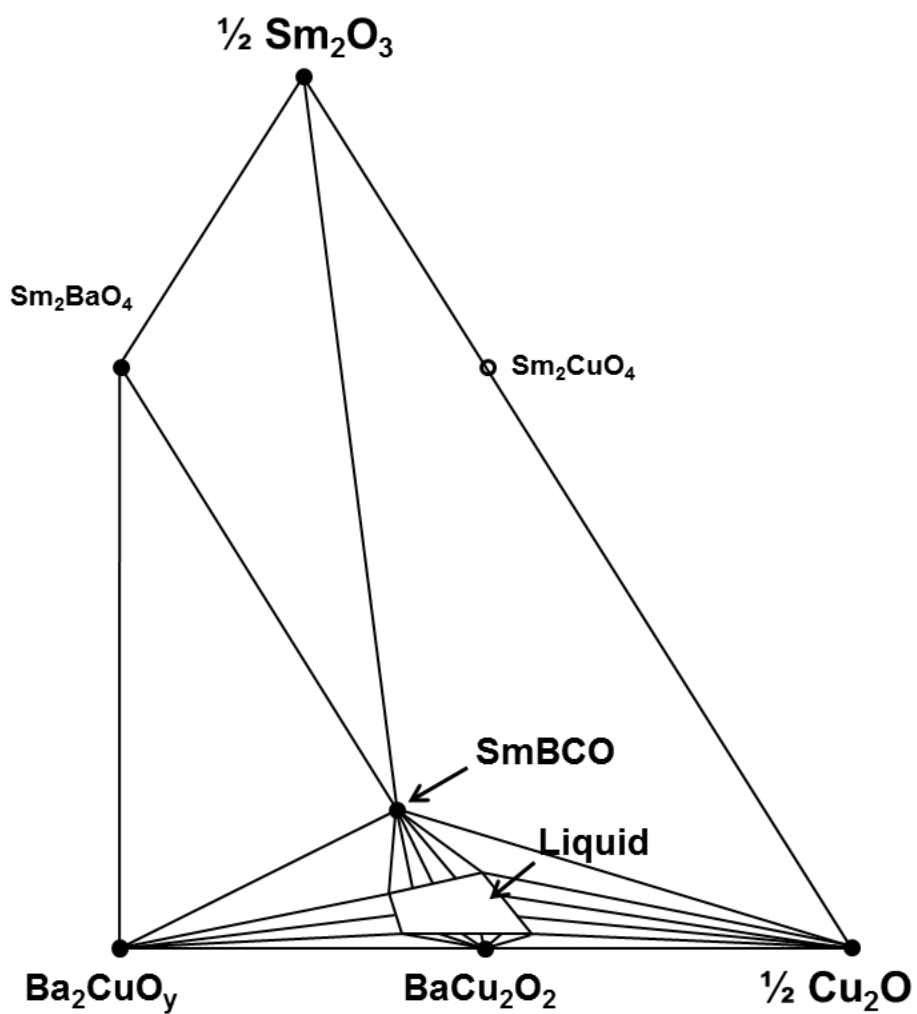


Figure 4.1.5.1.4 The isothermal section of the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O system.

The $T - P_{\text{O}_2}$ condition is given at the points “e” and “h” in Fig. 4.1.5.1.

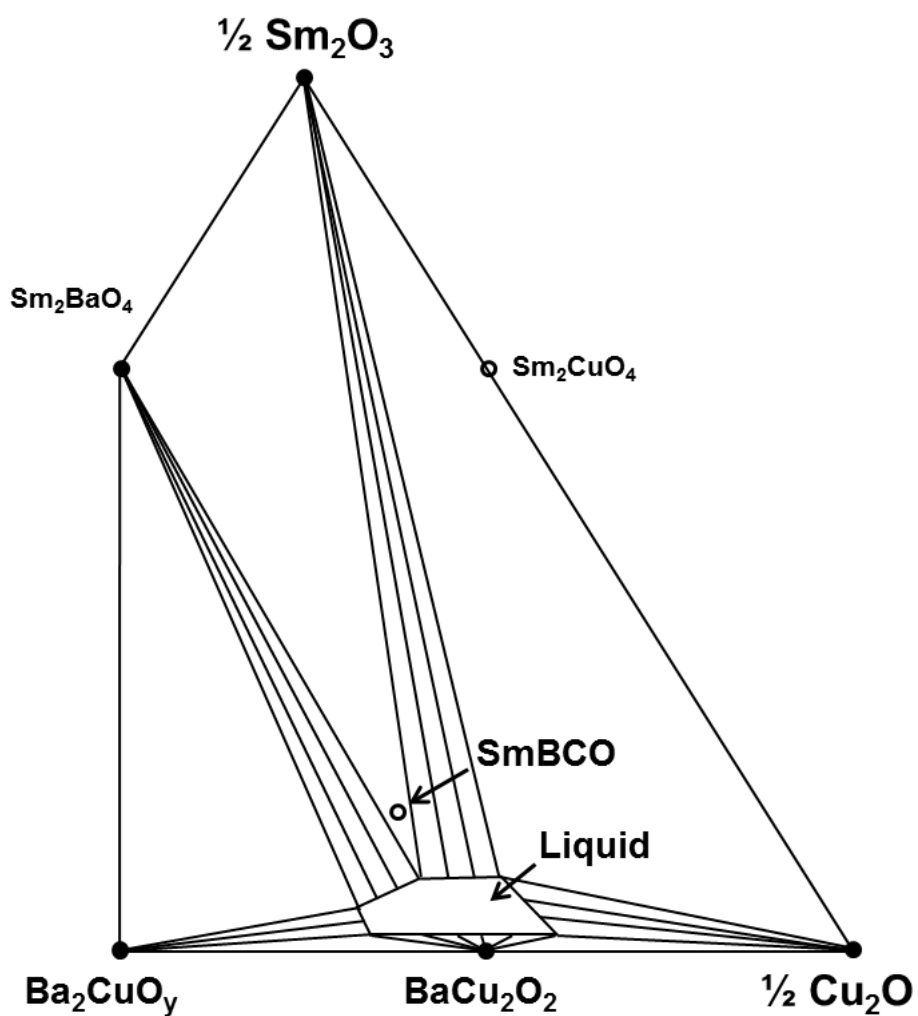


Figure 4.1.5.1.5 The isothermal section of the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O system, The $T - P\text{O}_2$ condition is given at the points “i” in Fig. 4.1.5.1.

IV.2 SmBCO 초전도 박막의 자속 피닝 특성 제어 연구

IV.2.1 SmBCO 초전도 박막 증착

IV.2.1.1 SmBCO 타겟을 이용한 증착

우선, epitaxial SmBCO 박막을 최적 조건으로 증착하기 위한 조건을 찾는 실험을 수행하였다. 타겟과 기판과의 거리(D_{TS}), 산소분압을 체계적으로 바꿔가며 실험한 결과 D_{TS} 5 cm, 산소분압 800 mTorr, 기판 온도 800 °C 조건에서 가장 높은 $T_{C, zero}$ 값인 88.5 K 를 가지는 증착 조건을 찾을 수 있었다. 이 시편에 대한 XRD 패턴과 R-T 커브가 그림 5.1.1.1.1 에 표시되었다.

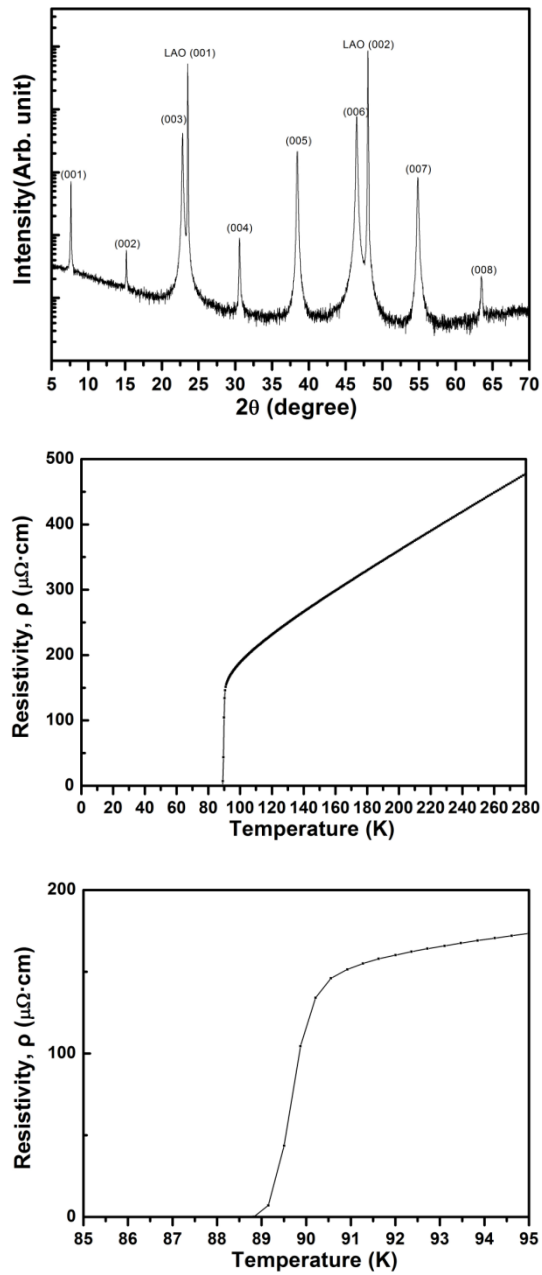


Figure 5.1.1.1.1 XRD pattern and R-T curve of epitaxial SmBCO thin film on LAO (001) substrate.

IV.2.1.2 변형된 SmBCO 타겟을 이용한 증착

SmBCO 타겟을 이용해 최적 증착 조건을 찾은 후 변형된 SmBCO 타겟을 이용하여 Sm_2O_3 nanoparticle 이 도핑된 SmBCO 초전도 박막을 증착한 후 측정하여 SmBCO 시편에 대한 XRD 패턴과 R-T 커브가 그림 5.1.1.2.1 에 표시되었다. SmBCO epitaxial 픽 외 다른 픽은 검출되지 않았으며 SmBCO 타겟만을 이용하여 증착한 박막보다 낮은 $T_{C, \text{zero}}$ 인 86.1K 을 기록하였다. 이는 Sm_2O_3 이차상이 도입되어 $T_{C, \text{zero}}$ 가 낮아진 것으로 사료된다.

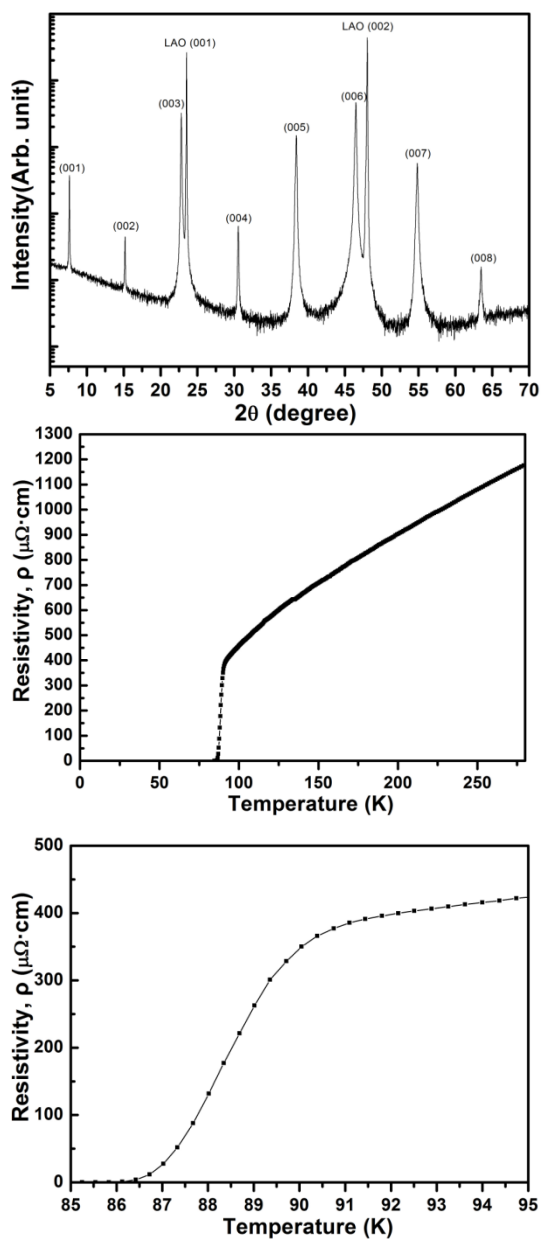


Figure 5.1.1.1.2 XRD pattern and R-T curve of Sm_2O_3 -doped SmBCO thin film on LAO (001) substrate.

VII.2.1 후열처리 공정을 이용한 자속피닝특성이 향상된 SmBCO 박막의 제조

Sm_2O_3 nanoparticle 이 도핑된 SmBCO 박막을 산소분압 20 mTorr 분위기에서 각각 5 개의 시편을 각각 온도 760, 800, 840, 880 °C 에서 30 분간 후열처리 하여 자속피닝특성이 향상된 SmBCO 초전도 박막을 제조하였다. 그림 5.1.2.1 에서 각각 시편들의 XRD 패턴과 R-T 커브를 나타내었다. 840 °C 이상의 온도에서 열처리 시 XRD 패턴 상에서 확인되지 않는 회전 패턴이 검출되는 것으로 보아 기판과의 반응이 있을 것으로 예상된다. 아울러 R-T 커브를 나타낸 그래프를 보면 후열처리 공정을 시행한 모든 박막의 $T_{C, \text{zero}}$ 값이 상승한 것으로 보이며 특히 840 °C 에서 열처리한 박막의 경우 3 K 이상 상승한 것으로 보이는 89.4 K 를 기록하였다. 하지만 880 °C 에서 열처리한 박막의 경우 800 °C 에서 열처리한 박막보다 낮은 $T_{C, \text{zero}}$ 값의 증가를 보였으며 760 °C 에서 열처리한 박막은 $T_{C, \text{zero}}$ 값의 상승이 거의 일어나지 않았다. 800 °C 이상의 온도에서 열처리한 박막들의 $T_{C, \text{zero}}$ 가 상승한 이유는 높은 $T_{C, \text{zero}}$ 를 가지는 고용체들이 SmBCO 상 안정선 가까이에서 열처리를 하는 공정을 통해 SmBCO 조성을 가지는 화합물로 일부 변화하는 것으로 사료되고 있다. 아울러, 표 5.1.2.1 에 외부 자기장하에서의 SmBCO 박막의 $J_C(H, T)$ 값을 나타내었다. 자기장의 방향은 SmBCO 박막의 c-축과 평행하게 인가되었다. 표 5.1.2.1 를 보아 높은 자기장 하에서 Sm_2O_3 nanoparticle 만 도핑한 시편이 65 K self-field 조건에서 J_C 값이 1.53 MA/cm³ 을 보이며 0.4 T 조건에서 0.7 MA/cm³, 0.8 T 조건에서 0.01 MA/cm³ 을 보인다. 열처리한 시편의 경우 모두

외부 자기장하에서 자속 피닝 특성이 보다 향상된 효과를 보이며 특히 800 °C 온도 조건에서 열처리한 시편의 J_c 값이 0.4 T 에서 0.45 MA/cm³, 0.8 T 에서 0.12 MA/cm³ 의 값을 나타내어 자속 피닝 특성이 가장 많이 향상된 열처리 조건임을 알 수 있었다. SmBCO 박막을 더 나은 최적 조건에서 증착하여 실험한다면 뛰어난 자속피닝 특성을 가지는 SmBCO 박막을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

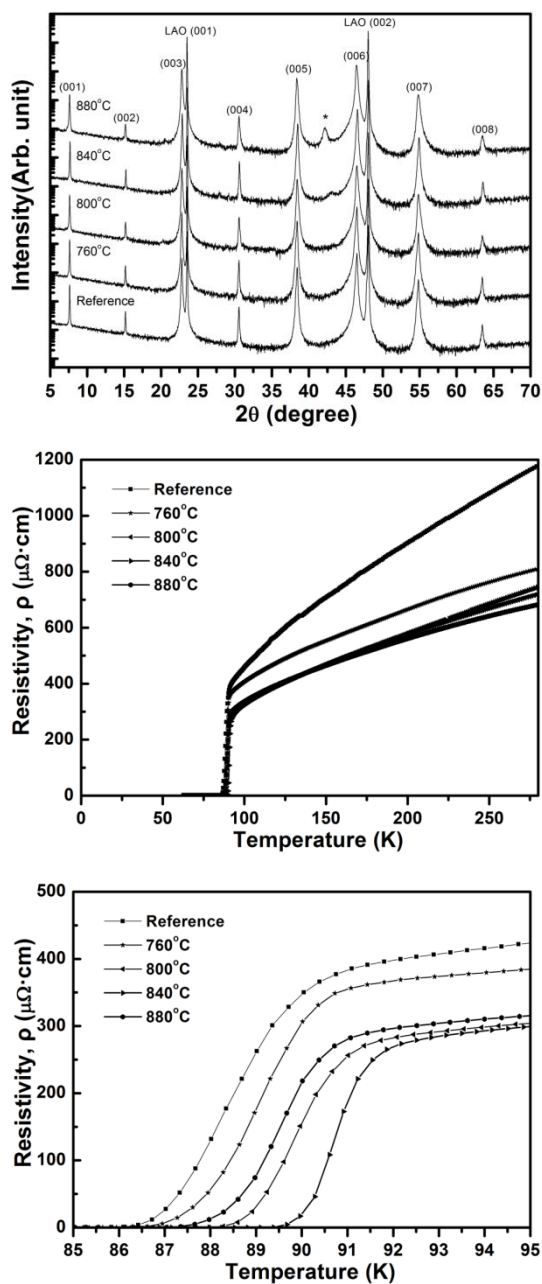


Figure 5.1.2.1 XRD pattern and R-T curves of referenc film and post-annealed SmBCO thin film on LAO (001) substrate.

Temp.	Magnetic field (T)	J_C (MA/cm ³)	Post annealing condition: (20 mTorr, 30 min)		
		Reference	800 °C	840 °C	880 °C
65 K	Self field	1.53	1.34	1.49	1.33
	0.2	0.36	0.88	0.63	0.73
	0.4	0.07	0.41	0.15	0.42
	0.8	0.01	0.09	0.03	0.13
77 K	Self field	0.38	0.43	0.58	0.44
	0.05	0.22	0.38	0.40	0.35
	0.1	0.09	0.31	0.21	0.27
	0.2	0.02	0.17	0.41	0.06

Table 5.1.2.1 Magnetic field dependence on the $J_C(H)$ at 65 K and 77 K for the reference sample and post-annealed sample at 800, 840, 880 °C in the PO_2 of 20 mTorr for 30 min.

V 결론

본 연구에서는 낮은 산소 분압 하에서 SmBCO 의 상 안정성을 실험적으로 정확하게 규명하였다.

기존의 분말을 이용하여 상 안정성을 연구와는 달리 PLD 법을 이용해 증착한 비정질 Sm-Ba-Cu-O 막을 사용하였으며 그 결과 시편의 산소 분압을 주변 산소 분압과 평형하게 제어할 수 있었다. 비정질 시편을 다양한 높은 온도, 1 – 100 mTorr 사이의 산소분압 분위기 하 릴투릴 퍼니스를 이용하여 열처리 후 급냉하여 XRD 를 통한 상 분석과 FE-SEM 을 통한 미세구조 분석을 바탕으로 낮은 산소 분압에서의 SmBCO 의 상 안정도를 작성할 수 있었다. 산소분압 20 – 100 mTorr 사이에서 SmBCO 의 상 안정 경계는 다음 식과 같다.

$$\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 19.22 - 24,292/T (\text{K})$$

이 사이의 산소 분압에서는 SmBCO 는 pseudobinary peritectic decomposition 을 하여 Sm_2BaO_4 와 액상으로 분해된다. 이 분해는 공기와 같은 산소분압에서 750mTorr 까지 알려진 SmBCO 의 포정 반응의 생성물은 $\text{Sm}_{211}+\text{L}$ 로 알려져 있었다. 또한, 산소분압 1 – 10 mTorr 사이에서 SmBCO 의 상 안정 경계는 다음 식과 같다.

$$\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 17.73 - 22,582/T (\text{K})$$

이 사이의 산소 분압에서는 SmBCO 는 삼성분계 포정 반응을 하여 Sm_2BaO_4 , Sm_2O_3 와 액상으로 분해된다. 이렇게 규명된 SmBCO 의 상 안정도는 SmBCO 초전도체를 제조할 최적 조건을 결정하는데 가장 중요한 기준이 된다. PLD 를 이용하여 Sm_2O_3 nanoparticle 이 도핑된 SmBCO 초전도 박막을 제조하여 Sm_2BaO_4 와

SmBCO 가 양립가능한 영역인 산소분압 20 mTorr, 온도 구간, 760, 800, 840, 880 °C 에서 각각 30 분간 열처리하여 $T_{C, zero}$ 값, 자속피닝 특성이 향상된 SmBCO 박막을 얻을 수 있었다.

VI 참고문헌

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, 64 (1986) 189 – 193.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, *Physical Review Letters*, 58 (1987) 908 – 910.
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, A new high- T_c oxide superconductor without a rare-earth element, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 27 (1988) L209 - L210.
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3296 – 3297.
- [5] H. Kutami, T. Hayashida, S. Hanyu, C. Tashita, M. Igarashi, H. Fuji, Y. Hanada, K. Kakimoto, Y. Iijima and T. Saitoh, Progress in research and development on long length coated conductors in Fujikura, *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 469 (2009) 1290 – 1293.
- [6] V. Selvamanickam, Y.M. Chen, X.M. Xiong, Y. Xie, M. Martchevski, A. Rar, Y.F. Qiao, R.M. Schmidt, A. Knoll, K.P. Lenseth and C.S. Weber, High Performance 2G Wires: From R&D to Pilot-Scale

- Manufacturing, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 19 (2009) 3225 – 3230.
- [7] M.W. Rupich, X.P. Li, C. Thieme, S. Sathyamurthy, S. Fleshler, D. Tucker, E. Thompson, J. Schreiber, J. Lynch, D. Buczek, K. DeMoranville, J. Inch, P. Cedrone and J. Slack, Advances in second generation high temperature superconducting wire manufacturing and R&D at American Superconductor Corporation, Superconductor Science & Technology, 23 (2010).
- [8] S.H. Moon. “Advanced fast RCE process for REBCO coated conductor”
Invited talk in 23rd International Symposium on Superconductivity,
Nov. 1-3, 2010, Tsukuba, Japan
- [9] H.S. Ha, H.S. Kim, J.S. Yang, Y.H. Jung, R.K. Ko, K.J. Song, D.W. Ha, S.S. Oh, H.K. Kim, K.K. Yoo, S.I. Yoo, C. Park, D.J. Youm, S.H. Moon and J.H. Joo, Critical current density of SmBCO coated conductor on IBAD-MgO substrate fabricated by co-evaporation, Physica C-Superconductivity and Its Applications, 463 (2007) 493 – 496.
- [10] R. Bormann and J. Nölting, Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system, Applied Physics Letters, 54 (1989) 2148 – 2150.
- [11] R.H. Hammond and R. Bormann, Correlation between the in situ growth-conditions of YBCO thin-films and the thermodynamic stability-criteria, Physica C, 162 (1989) 703 – 704.

- [12] K.W. Lay and G.M. Renlund, Oxygen pressure effect on the Y_2O_3 -BaO-CuO liquidus, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 1208 – 1213.
- [13] B.T. Ahn, V.Y. Lee, R. Beyers, T.M. Gur and R.A. Huggins, Quaternary phase-relations near $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ at 850°C in reduced oxygen pressures, *Physica C*, 167 (1990) 529 – 537.
- [14] R. Beyers and B.T. Ahn, Thermodynamic considerations in superconducting oxides, *Annual Review of Materials Science*, 21 (1991) 335 – 372.
- [15] T.B. Lindemer, F.A. Washburn, C.S. Macdougall, R. Feenstra and O.B. Cavin, Decomposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ for PO_2 0.1 MPa, *Physica C*, 178 (1991) 93 – 104.
- [16] J.L. MacManus-Driscoll, J.C. Bravman and R.B. Beyers, Phase equilibria in the Y-Ba-Cu-O system and melt processing of Ag clad $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ tapes at reduced oxygen partial pressures, *Physica C*, 241 (1995) 401 – 413.
- [17] 이정우, Phase stability, processing, and properties of $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE: Y, Gd) superconducting films, 공학박사학위논문, 서울대학교 (2013)
- [18] T.B. Lindemer, E.D. Specht, C.S. Macdougall, G.M. Taylor and, S.L. Pye, Nonstoichiometry and decomposition of $La_{1+z}Ba_{2-z}Cu_3O_y$ and $La_4BaCu_5O_{13-w}$, *Physica C*, 216 (1993) 99 – 110.

- [19] T.B. Lindemer and E.D. Specht, Nonstoichiometry and decomposition of $\text{Pr}_{1+z}\text{Ba}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and comparison with Y123, La123 and Nd123, *Physica C*, 268 (1996) 271 – 278.
- [20] T.B. Lindemer, E.D. Specht, P.M. Martin, M.L. Flitcroft, Nonstoichiometry decomposition and T_c of $\text{Nd}_{1+z}\text{Ba}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Physica C*, 255 (1995) 65 – 75.
- [21] H. Ishizuka, Y. Idemoto and K. Fueki, Oxygen nonstoichiometry and high-temperature conductivity of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physica C*, 195 (1992) 145 – 156.
- [22] J.A.G. Nelstrop and J.L. MacManus-Driscoll, Phase stability of erbium barium cuprate, $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and ytterbium barium cuprate, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, *Physica C*, 377 (2002) 585 – 594.
- [23] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, Incorporation of double artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films, *Physica C-Superconductivity and its Applications*, 468 (2008) 1631 – 1634.
- [24] T. Horide, T. Kawamura, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara, Show affiliations J_C improvement by double artificial pinning centers of BaSnO_3 nanorods and Y_2O_3 nanoparticles in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors, *Superconductor Science and Technology*, 26 (2013) 075019.

- [25] C. Park and R. L. Snyder, Structures of High-Temperature Cuprate Superconductors, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 3171 – 3194.
- [26] M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, The effect of the substitution of Sm for Ba on the superconductor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Superconductor Science and Technology*, 9 (1996) 478 – 482.
- [27] M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, M. Masakazu, S. Funaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, S. Awaji and K. Watanabe, Magnetic Field Dependence of Critical Current Density and Microstructure in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films on Metallic Substrates, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 17 (2007) 3247 – 3250.
- [28] C. Wende, B. Schüpp, G. Krabbes, Phase equilibria and primary crystallisation field for $\text{Sm}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_7$ at various $p(\text{O}_2)$, *Journal of Alloys and Compounds*, 381 (2004) 320 – 326.
- [29] Q. Zhiyu, X. Xianran, Y. Wenxia, W. Soukun, C. Xiaolong, L. Jingkui and X. Sishen, Phase relations and compounds in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ system at 950°C in air, *Journal of Alloys and Compounds*, 202 (1993) 77 – 80.
- [30] W. Wong-Ng, L.P. Cook, J. Suh and J.A. Kaduk, Phase relations in the $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-CuOx}$ system at $P\text{O}_2$ 100 Pa and 810 °C, *Physica C*, 405 (2004) 47 – 58.

- [31] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. Macmanus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, and M. Maley, Materials science challenges for high-temperature superconducting wire, *Nature materials*, 6 (2007) 631 – 642.
- [32] P Mele, K Matsumoto, T Horide, A Ichinose, M Mukaida, Y Yoshida and S Horii, Insertion of nanoparticulate artificial pinning centres in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films by laser ablation of a Y_2O_3 -surface modified target, *Superconductor Science and Technology*, 20 (2007) 616 – 620.
- [33] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita, Incorporation of double artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ films, *Superconductor Science and Technology*, (2008) 015019.
- [34] E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Anisotropic critical currents in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ analyzed using an extended Bean model, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 283 - 285.
- [35] T. Iguchi, T. Araki, Y. Yamada, I. Hirabayashi and H. Ikuta, Fabrication of Gd-Ba-Cu-O films by the metal-organic deposition method using trifluoroacetates, *Superconductor Science & Technology*, 15 (2002) 1415 – 1420.
- [36] K. Iida, N.H. Babu, Y. Shi and D.A. Cardwell, Seeded infiltration and growth of single-domain Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors using a generic seed crystal, *Superconductor Science & Technology*, 19 (2006) S478 - S485.

- [37] W. Zhang and K. Osamura, Oxygen-pressure dependence of Cu_2O - CuO - Gd_2O_3 phase-diagram, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 22 (1991) 705 – 710.
- [38] R. Subasri, R. Pankajavalli and O.M. Sreedharan, High temperature stabilities of ternary oxides in the Sm-Cu-O system, Physica C, 281 (1997) 85 – 90.
- [39] T.B. Lindemer and E.D. Specht, The BaO-Cu-CuO system. Solid-liquid equilibria and thermodynamics of BaCuO_2 and BaCu_2O_2 , Physica C, 255 (1995) 81 – 94.

VII Abstract

In this study, we accurately constructed the stability phase diagram of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SmBCO) in low oxygen pressures experimentally, and also on the basis of determined stability phase diagram of SmBCO, studied the enhanced flux pinning properties of SmBCO superconducting thin films via the post-annealing process. The details are as follows.

First, we report the phase stability of SmBCO in low oxygen pressures regime from 1 mTorr to 100 mTorr. For this study, the amorphous Sm-Ba-Cu-O precursor films were deposited on LaAlO_3 (LAO) (001) substrate at 200 °C by using the Pulsed laser deposition (PLD) process. As-deposited precursor films were annealed at various temperatures in the PO_2 regime of 1 mTorr – 100 mTorr and then quenched using the reel-to-reel furnace. The stability phase diagram of SmBCO was precisely determined by analyzing the phase and microstructure of the as-quenched samples.

The stability line of SmBCO in the PO_2 regime of 20 – 100 mTorr on the the PO_2 versus $1/T$ diagram is expressed by the equation of $\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 19.22 - 24,292/T \text{ (K)}$ this PO_2 regime, the pseudobinary peritectic reaction of $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{Liquid}(L_1)$ occurs at the stability boundary of SmBCO. This reaction is different from the well-known pseudobinary peritectic reaction of $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaCuO}_5 \text{ (Sm211)} + \text{Liquid (L)}$ in high PO_2 like air. The stability line of SmBCO in the PO_2 regime of 1 – 10 mTorr on the PO_2 versus $1/T$ diagram can be expressed by the equation of $\text{Log } PO_2(\text{Torr}) = 17.73 - 22,582/T \text{ (K)}$ and in this PO_2 regime, the ternary peritectic reaction of $\text{SmBCO} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Liquid}(L_2)$ occurs at the stability boundary of SmBCO. In addition, the monotectic reaction of $L_1 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + L_2$ occurs between the phase region of $\text{Sm}_2\text{BaO}_4 + L_1$ and

$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{BaO}_4 + \text{L}_2$. On the basis of the SmBCO stability phase diagram, the isothermal sections of three different phase fields on $\log PO_2$ vs. $1/T$ diagram were schematically constructed within the Sm_2O_3 - Ba_2CuO_y - Cu_2O ternary system, and the solid-liquid phase equilibria in each phase field were also described.

Second, we report the enhanced flux pinning properties of SmBCO superconducting thin films by the post-annealing process. Initially, we modified a SmBCO target by attaching a Sm_2O_3 sector of which area is about 2.5 % of the SmBCO target surface area. Using this target, Sm_2O_3 -doped SmBCO thin films were deposited on LAO (001) substrate at 800 °C by the PLD process using Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm) laser. Subsequently, as-deposited films are post-annealed at 760, 800, 840 and 880 °C in the PO_2 of 20 mTorr for 30 min. While $T_{C, \text{zero}}$ value of as-deposited film is 86.1 K, that of film annealed at 840 °C is increased up to 89.4 K. After annealing at 880 °C, however, $T_{C, \text{zero}}$ value of the film is 87.3 K which is slightly lower than that of the film annealed at 800 °C (88.2 K). Also from the J_C - B curves, we could find that the flux pinning property of all post-annealed films was enhanced compared with that of the as-deposited film.

Keywords: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SmBCO), Phase stability, Peritectic reaction, Monotectic reaction, Pulsed laser deposition (PLD), Post-annealing, Critical current density (J_C), Critical temperature ($T_{C, \text{zero}}$), Flux pinning

Student Number: 2012 – 20609